

明細書

ポリマーアロイおよびポリマーアロイの製造方法

5 発明の背景

1. 技術分野

本発明は、少なくとも2成分の相分離構造を有するポリマーアロイの製造法、ポリマーアロイペレット、ポリマーアロイフィルムまたはシート、ポリマーアロイ成形体、ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を含むポリマーアロイ、およびポリフェニレンスルフィド樹脂とポリエチレンテレフタレート

10 マーアロイ、およびポリフェニレンスルフィド樹脂とポリエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステル樹脂を含むポリマーアロイに関する。

2. 技術背景

特開平5-156141号公報には、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル系グラフト(共)重合体粒子からなる組成物を熔融混練して相互侵入の編目構造を形成した成形体が記載されている。この構造により、単純なポリマーアロイに比較して耐薬品性や強度、靱性がある程度改良されることが示されている。しかしながら同文献記載の方法による成形品の強度や靱性、耐熱性の改良効果は必ずしも満足すべきものでは無かった。

15

特開昭59-58052号公報には、PPS樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂からなる組成物が開示されており、さらに相溶性を改良するためさらにエポキシ樹脂を配合する方法を教示している。しかし、同文献記載の方法では、分散径を小さく制御することは困難であった。優れた強度、靱性、耐熱性を有する成形品を得るために、分散構造の小径化が望まれていた。またポリマーアロイ中の分散

20

25 径が大きいと、繊維として用いる場合、紡糸時の紡糸安定性が悪くなり、さらに延伸時にはボイドが発生し脆くなるなどの問題があることから、より微細に構造制御する方法が要望されていた。

特開平8-113829号公報には、特定の温度域で互いに分子レベルに相溶なポリマーブレンドを相溶状態で熔融紡糸した繊維を、その後熱処理等でスピノ

一ダル分解あるいは核生成と成長により相分解させ、繊維横断面中に0.001
～0.4 μm の分散構造を形成させたポリマーブレンド繊維が記載されている。
しかしながら同文献記載の方法は、ポリマーブレンドを相溶状態で紡糸した後、
得られた繊維を熱処理により相分離させるというメカニズム上、微分散構造の制
5 御には限界があった。また、適用できるポリマーの組み合わせも限られ、形態も
繊維に限られていた。

優れた強度、靱性、耐熱性を有する成形品の生産が可能となるために、優れた
規則性を有し、かつその構造が微細であり、さらにはその構造が均一に分散した
構造を有するポリマーアロイおよびその製造方法が求められていた。また、非相
10 溶なポリマーの組み合わせに対して適用可能な、より汎用的に用いることのでき
る製造方法が求められていた。

本発明は、優れた規則性を有し、機械特性に優れ、構造材料や機能材料として
有用に用いることができる、ナノメートルオーダーからミクロンオーダーに構造
制御可能なポリマーアロイおよびその製造方法を提供することを課題とする。

15

発明の要旨

本発明の第1発明は、剪断速度100～10000 sec^{-1} の範囲の剪断下で相溶
であり、非剪断下で相分離する少なくとも2成分の樹脂を熔融混練して相溶化し
た後、スピノーダル分解により相分離させ、構造周期0.001～1 μm の両相
20 連続構造、または粒子間距離0.001～1 μm の分散構造を形成するポリマー
アロイの製造方法である。

第2発明は、非剪断下で非相溶な少なくとも2成分の樹脂からなり、前記少な
くとも2成分の樹脂が相溶化しているポリマーアロイペレットである。

第3発明は、少なくとも2成分の樹脂からなり、前記少なくとも2成分の樹脂
25 相が構造周期0.001～1 μm の両相連続構造、または粒子間距離0.001
～1 μm の分散構造を有すポリマーアロイペレットである。

第4発明は、少なくとも2成分の樹脂を含み、前記少なくとも2成分の樹脂が
構造周期0.001～1 μm の両相連続構造、または粒子間距離0.001～1
 μm の分散構造を形成しているポリマーアロイフィルムまたはシートである。

第5発明は、少なくとも2成分の樹脂を含み、前記少なくとも2成分の樹脂が構造周期0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 μ mの分散構造を形成しているポリマーアロイ成形体である。

第6発明は、ポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートを含み、かつ構造周期0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 μ mの分散構造を形成しているポリマーアロイである。

第7発明は、ポリフェニレンスルフィド樹脂と、ポリエチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステル樹脂を含み、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記ポリエステル樹脂が、構造周期0.001~2 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~2 μ mの分散構造を形成しているポリマーアロイである。

図面の簡単な説明

図1は、実施例2のスピノーダル分解初期過程で得られた構造物の透過型電子顕微鏡写真を示す。

図2は、実施例2のスピノーダル分解初期過程で両相連続相を形成後、構造発展して得られた構造物の透過型電子顕微鏡写真を示す。

望ましい実施態様

本発明の第1発明は、剪断速度100~10000 sec^{-1} の範囲の剪断下で相溶であり、非剪断下で相分離する少なくとも2成分の樹脂を熔融混練して相溶化した後、スピノーダル分解により相分離させ、構造周期0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 μ mの分散構造を形成するポリマーアロイの製造方法である。

一般に、2成分の樹脂からなるポリマーアロイには、相溶系、非相溶系および半相溶系がある。相溶系は、平衡状態である非剪断下において、ガラス転移温度以上、熱分解温度以下の実用的な温度の全領域において相溶な系である。非相溶系は、相溶系とは逆に、全領域で非相溶となる系である。半相溶系は、ある特定の温度および組成の領域で相溶し、別の領域で非相溶となる系である。さらにこ

の半相溶系には、その相分離状態の条件によってスピノーダル分解によって相分離するものと、核生成と成長によって相分離するものがある。

さらに3成分以上からなるポリマーアロイの場合は、3成分以上のいずれもが相溶である系、3成分以上のいずれもが非相溶である系、2成分以上のある相溶な相と、残りの1成分以上の相が非相溶な系、2成分が半相溶系で、残りの成分がこの2成分からなる半相溶系に分配される系などがある。本発明においては、3成分以上からなるポリマーアロイの場合、2成分が非相溶系で、残りの成分がこの2成分からなる非相溶系に分配される系であることが好ましい。この場合ポリマーアロイの構造は、2成分からなる非相溶系の構造と同等になる。以下2成分の樹脂からなるポリマーアロイで代表して説明する。

本発明のポリマーアロイは、上記分類において、平衡状態である非剪断下では非相溶となるため非相溶系のポリマーアロイに属するものである。この非相溶系においても熔融混練によってスピノーダル分解を誘発することが可能である。本発明のポリマーアロイは、非平衡状態である熔融混練時の剪断速度100～10000 sec⁻¹の剪断下で一旦相溶化し、その後非剪断下とすることにより相分解するいわゆる剪断場依存型スピノーダル分解により相分離するポリマーアロイである。

本発明の剪断場依存型スピノーダル分解様式の基本部分については、上述の一般的な半相溶系におけるスピノーダル分解と同様であることから、以下一般的な半相溶系におけるスピノーダル分解について説明した後、本発明に特徴的な部分を付記する形で説明する。

一般にスピノーダル分解による相分離とは、異なる2成分の樹脂組成および温度に対する相図において、スピノーダル曲線の内側の不安定状態で生じる相分離のことを指す。一方、核生成と成長による相分離とは、該相図においてバイノーダル曲線の内側であり、かつスピノーダル曲線の外側の準安定状態で生じる相分離のことを指す。

かかるスピノーダル曲線とは、組成および温度に対して、異なる2成分の樹脂を混合した場合、相溶な場合の自由エネルギーと相溶しない2相における自由エネルギーの合計との差(ΔG_{mix})を濃度(ϕ)で二回偏微分したもの(∂^2

$\Delta G_{\text{mix}} / \partial \phi^2$ が0となる曲線のことである。スピノーダル曲線の内側では、 $\partial^2 \Delta G_{\text{mix}} / \partial \phi^2 < 0$ の不安定状態であり、スピノーダル曲線の外側では $\partial^2 \Delta G_{\text{mix}} / \partial \phi^2 > 0$ である。

5 またバイノーダル曲線とは、組成および温度に対して、系が相溶な領域と非相溶な領域の境界の曲線のことである。

ここで相溶状態とは、分子レベルで均一に混合している状態のことである。具体的には異なる成分からなる相が、0.001 μm 以上の構造物を形成していない場合を指す。また、非相溶状態とは、相溶状態でない場合のことである。すなわち異なる成分からなる相が、0.001 μm 以上の構造物を形成している状態の10 ことを指す。ここで、0.001 μm 以上の構造物とは、例えば、構造周期0.001 ~ 1 μm の両相連続構造や粒子間距離0.001 ~ 1 μm の分散構造などのことである。相溶か否かは、例えばPolymer Alloys and Blends, Leszek A Utracki, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, P64, に記載の様に、電子顕微鏡、示差走査熱量計(DSC)、その他種々の方法によって判断することができる。

15 詳細な理論によると、スピノーダル分解では、一旦相溶領域の温度で均一に相溶化した混合系の温度を、不安定領域の温度まで急速に変化させた場合、系は共存組成に向けて急速に相分離を開始する。その際濃度は一定の波長に単色化され、構造周期(Λm)で両分離相が共に連続して規則正しく絡み合った両相連続構造を形成する。この両相連続構造形成後、その構造周期を一定に保ったまま、両相20 の濃度差のみが増大する過程をスピノーダル分解の初期過程と呼ぶ。

さらに上述のスピノーダル分解の初期過程における構造周期(Λm)は熱力学的に下式のような関係がある。

$$\Lambda m \sim [|T_s - T| / T_s]^{-1/2}$$

(ここで T_s はスピノーダル曲線上の温度)

25 ここで両相連続構造とは、混合する樹脂の両成分がそれぞれ連続相を形成し、互いに三次元的に絡み合った構造を指す。この両相連続構造の模式図は、例えば「ポリマーアロイ 基礎と応用(第2版)(第10.1章)」(高分子学会編:東京化学同人)に記載されている。

本発明の剪断場依存型スピノーダル分解では、剪断を賦与することにより相溶

領域が拡大する。つまりはスピノーダル曲線が剪断を賦与することにより大きく変化するため、スピノーダル曲線が変化しない上記一般的なスピノーダル分解に比べて、同じ温度変化幅においても実質的な過冷却度 ($|T_s - T|$) が大きくなる。その結果、上述の関係式におけるスピノーダル分解の初期過程における構造周期を小さくすることが容易となる。

この初期過程で好ましい特定の構造周期に制御する方法に関しては、特に制限はないが、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で、かつ上述の熱力学的に規定される構造周期を小さくなるような温度で熱処理することが好ましい。ここでガラス転移温度とは、示差走査熱量計 (DSC) にて、室温から $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温時に生じる変曲点から求めることができる。

ここで相溶化する温度、スピノーダル分解するための温度、その他の条件は樹脂の組み合わせによっても異なり、一概にはいえないが、種々の剪断条件下での相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより条件を設定することができる。

スピノーダル分解では、この様な初期過程を経た後、波長の増大と濃度差の増大が同時に生じる中期過程、濃度差が共存組成に達した後、波長の増大が自己相似的に生じる後期過程を経て、最終的には巨視的な2相に分離するまで進行する。本発明においては、最終的に巨視的な2相に分離する前の所望の構造周期に到達した段階で構造を固定すればよい。また中期過程から後期過程にかける波長の増大過程において、組成や界面張力の影響によっては、片方の相の連続性が途切れ、上述の両相連続構造から分散構造に変化する場合もある。この場合には所望の粒子間距離に到達した段階で構造を固定すればよい。

ここで分散構造とは、片方の相が連続相であるマトリックスの中に、もう片方の相である粒子が点在している、いわゆる海島構造のことをさす。

かかるスピノーダル分解の初期過程の構造周期を $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲に制御することは、上述の中期過程以降で波長および濃度差が増大しても、構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の分散構造に構造制御することが容易となるため、好ましい。さらには最終的な構造としては、より優れた機械特性を得るために、構造周期 $0.$

0.1 ~ 0.5 μm の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 0.01 ~ 0.5 μm の範囲の分散構造が好ましく、さらには、構造周期 0.01 ~ 0.3 μm の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 0.01 ~ 0.3 μm の範囲の分散構造がより好ましい。

- 5 またこの初期過程から構造発展させる方法に関しては、特に制限はないが、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度のうち、最も低い温度以上で熱処理する方法が通常好ましく用いられる。さらにはポリマーアロイが相溶状態で単一のガラス転移温度を有する場合や、相分解が進行しつつある状態で、ポリマーアロイのガラス転移温度がポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分の
- 10 ガラス転移温度間にある場合には、そのポリマーアロイ中のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理することがより好ましい。またポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分として結晶性樹脂を用いる場合、該熱処理温度を結晶性樹脂の結晶融解温度以上とすることは、熱処理による構造発展が効果的に得られるため好ましく、また該熱処理温度を結晶性樹脂の結晶融解温度 $\pm 20^\circ\text{C}$ 以内とする
- 15 ことは上記構造発展の制御を容易にするために好ましく、さらには結晶融解温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内とすることがより好ましい。ここで樹脂成分として2種以上の結晶性樹脂を用いる場合、該熱処理温度は、結晶性樹脂の結晶融解温度のうち最も高い温度を基準として、かかる結晶融解温度 $\pm 20^\circ\text{C}$ 以内とすることが好ましく、さらにはかかる結晶融解温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内とすることがより好ましい。
- 20 またスピノーダル分解による構造を固定化する方法としては、急冷等により、相分離相の一方または両方の相の構造を固定する方法や、一方が熱硬化する成分である場合、熱硬化性成分の相が反応によって自由に運動できなくなることを利用する方法、さらに一方が結晶性樹脂である場合、結晶性樹脂相が結晶化によっ
- 25 て自由に運動できなくなることを利用する方法が挙げられる。中でも結晶性樹脂を用いた場合、結晶化による構造固定が好ましく用いられる。

一方、核生成と成長により相分離する系では、その初期から海島構造である分散構造が形成されてしまい、それが成長するため、本発明の様な規則正しく並んだ構造周期 0.001 ~ 1 μm の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 0.001 ~ 1 μm の範囲の分散構造を形成させることは困難である。

本発明の両相連続構造、もしくは分散構造が得られていることを確認するためには、規則的な周期構造が確認されることが重要である。そのためには、例えば、光学顕微鏡観察や透過型電子顕微鏡観察により、両相連続構造が形成されることを確認するのに加えて、光散乱装置や小角X線散乱装置を用いて行う散乱測定において、散乱極大が現れることを確認する。なお、光散乱装置、小角X線散乱装置は最適測定領域が異なるため、構造周期の大きさに応じて適宜選択して用いられる。この散乱測定における散乱極大の存在は、ある周期を持った規則正しい相分離構造が存在することの証明であり、その周期 Λ_m は、両相連続構造の場合構造周期に対応し、分散構造の場合粒子間距離に対応する。またその値は、散乱光の散乱体内での波長 λ 、散乱極大を与える散乱角 θ_m を用いて次式

$$\Lambda_m = (\lambda / 2) / \sin(\theta_m / 2)$$

により計算することができる。

スピノーダル分解を実現させるためには、2成分以上の樹脂を、一旦相溶状態とした後、スピノーダル曲線の内側の不安定状態とすることが必要である。一般的な半相溶系におけるスピノーダル分解においては、相溶条件下で熔融混練後、非相溶域に温度ジャンプさせることによって、スピノーダル分解を生じさせ得る。一方、本発明の剪断場依存型スピノーダル分解においては、非相溶系において、熔融混練時の剪断速度 $100 \sim 10000 \text{ sec}^{-1}$ の範囲の剪断下で相溶化しているため、非剪断下とすることのみでスピノーダル分解を生じさせ得る。

かかる剪断速度の範囲は、熔融混練可能な範囲である必要があるが、特に $500 \sim 5000 \text{ sec}^{-1}$ の範囲が好ましく、 $1000 \text{ sec}^{-1} \sim 3000 \text{ sec}^{-1}$ の範囲がより好ましい。

かかる剪断速度は、例えば平行円盤型剪断賦与装置を用いる場合、所定の温度に加熱し熔融状態とした樹脂を平行円盤間に投入し、中心からの距離(r)、平行円盤間の間隔(h)、回転の角速度(ω)から、 $\omega \times r / h$ として求めることが可能である。

かかる剪断速度範囲となる熔融混練方法としては、とくに制限はないが、具体的な製造方法として、2軸押出機のニーディングゾーンにおいて高剪断応力下での熔融混練によって相溶化させる方法が好ましい例として挙げられる。この相溶

化のための剪断条件、温度条件は、樹脂の分子量によっても異なり一概にはいえないが、種々の剪断条件下での相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより条件を設定することができる。かかる剪断条件を変化させるためには、押出機のニーディングブロックの量を加減したり、スクリュウ回転数を調整することが有効である。

上記剪断場依存型スピノーダル分解による相分離を起こしうる樹脂の組み合わせとしては、非剪断下で非相溶であって、剪断下で相溶であり、かつ、剪断下から非剪断下への変化でスピノーダル分解するような組み合わせである。具体的には、例えばポリカーボネート（以下、P Cと略記）とスチレン・アクリロニトリル共重合体の組み合わせ、P Cと熱可塑性ポリエステル樹脂の組み合わせ（さらに具体的には、P Cとポリブチレンテレフタレート（以下、P B Tと略記）の組み合わせ、P Cとポリエチレンテレフタレートの組み合わせ、およびP Cとポリプロピレンテレフタレートの組み合わせ）、ポリスチレンとポリビニルメチルエーテルの組み合わせ、ポリスチレンとポリイソプレンの組み合わせ、ポリスチレンとポリフェニルメチルシロキサンの組み合わせ、エチレン・酢酸ビニル共重合体と塩素化ポリエチレンの組み合わせ、ポリアクリル酸ブチルと塩素化ポリエチレンの組み合わせ、ポリメタクリル酸メチルとスチレン・アクリロニトリル共重合体の組み合わせ、ポリプロピレンと高密度ポリエチレンの組み合わせ、ポリプロピレンとエチレン・ α -オレフィン共重合体の組み合わせ、ポリプロピレンとエチレン・ポリプロピレン共重合体の組み合わせ、ポリプロピレンとスチレン・ブタジエン共重合体の組み合わせ、ポリプロピレンとスチレン・ブタジエン共重合体の水添物の組み合わせ、P Cとスチレン・ブタジエン共重合体の組み合わせ、P Cとスチレン・ブタジエン共重合体の水添物の組み合わせ、P B Tとスチレン・ブタジエン共重合体の組み合わせ、P B Tとスチレン・ブタジエン共重合体の水添物の組み合わせなどが挙げられる。なかでもP Cとスチレン・アクリロニトリル共重合体の組み合わせ、P CとP B Tの組み合わせ、ポリプロピレンと高密度ポリエチレンの組み合わせ、ポリプロピレンとエチレン・ α -オレフィン共重合体の組み合わせ、ポリプロピレンとエチレン・ポリプロピレン共重合体の組み合わせが優れた機械特性を有する点で好ましく挙げられる。特にP B TとP Cの

組み合わせが好ましい例として挙げられる。

熱可塑性ポリエステル樹脂とは、二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体および、ジオールまたはその誘導体からエステル化反応により合成される飽和ポリエステルである。

- 5 上記二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ド
- 10 デカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらの低級アルコールエステルなどが挙げられる。またジオールまたはその誘導体としては炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,
- 15 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオールなど、あるいは分子量400~6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどおよびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。
- 20 これらの重合体ないしは共重合体の好ましい例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート/セバケート)、ポリブチレン(テレフタレート/デカンジカルボキシレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/イ
- 25 ソフタレート)、ポリエチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリエチレン(テレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/5-ナトリウムスルホイソフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが挙げられる。なかでもポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン

(テレフタレート／アジペート)、ポリブチレン(テレフタレート／デカンジカルボキシレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート／アジペート)、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが特に好ましく、最も好ましいのはポリブチレンテレフタレートである。

またこれら重合体および共重合体は、成形性、機械的特性の観点から α -クロロフェノール溶液を用いて 25°C で測定したときの固有粘度が $0.36 \sim 1.60$ 、特に $0.52 \sim 1.25$ の範囲にあるものが好適であり、さらには $0.6 \sim 1.0$ の範囲にあるものが最も好ましい。

- 10 ポリカーボネートとしては、ビスフェノールA、つまり2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた1種以上を主原料とするものが好ましく挙げられる。なかでもビスフェノールA、つまり2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを主原料として製造されたものが好ましい。具体的には、上記ビスフェノールAなどをジヒドロキシ成分として用い、エステル交換法あるいはホスゲン法により得られたポリカーボネートが好ましい。さらに、ビスフェノールAの一部、好ましくは10モル%以下を、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアルカンあるいは4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどで置換したものも好ましく用いられる。

- 25 また、2成分の樹脂からなるポリマーアロイに、さらに該ポリマーアロイを構成する成分を含むブロックコポリマーやグラフトコポリマーやランダムコポリマーなどの第3成分を添加することは、相分離した相間における界面の自由エネルギーを低下させ、両相連続構造における構造周期や、分散構造における分散粒子間距離の制御を容易にするため好ましい。この場合、通常、かかるコポリマーなどの第3成分は、それを除く2成分の樹脂からなるポリマーアロイの各相に分配されるため、2成分の樹脂からなるポリマーアロイ同様に扱うことができる。

本発明の第2発明は、非剪断下で非相溶な少なくとも2成分の樹脂からなり、

前記少なくとも2成分の樹脂が相溶化しているポリマーアロイペレットである。

本発明は、平衡状態である非剪断下では非相溶のポリマーアロイを、溶融混練を経ることにより相溶化した状態で構造を固定したポリマーアロイペレットである。

5 本発明における相溶化しているとは、分子レベルで均一に混合している状態のことであり、具体的には少なくとも2成分の樹脂がいずれも0.001 μ m以上の相構造を形成していない場合を指す。この状態は熱可塑性樹脂ペレットから超薄切片を切り出し、高倍率の電子顕微鏡で観察し構造が観察されないことで判断できる。

10 本発明のポリマーアロイペレットは、少なくとも2成分の樹脂を溶融混練等により相溶化させた後、スピノーダル分解が開始する前に急冷して相溶状態のまま構造を固定することで、製造することができる。具体的な製造方法としては、2軸押出機のニーディングゾーンにおいて、高剪断応力下での溶融混練によって少なくとも2成分の樹脂を相溶化させ、ストランドとして吐出後、水中で急冷することによって相溶化した状態のペレットを得ることができる。ポリマーアロイ
15 を相溶化させるために、押出機のニーディングブロックを多用したり、樹脂温度を下げたり、スクリュウ回転数を高くすることによって高剪断応力状態を形成する。また、相溶化したポリマーアロイが、押出機のダイ内部のせん断応力がかからない滞留部分での溶融滞留によってスピノーダル分解しないように、ダイ内部
20 の滞留時間を短くすることが好ましい。また、冷却水の温度を低温に保つことで溶融状態の樹脂組成物を急冷して相溶状態のまま構造を固定することができる。

本発明のポリマーアロイペレットの形状には特に制限が無いが、射出成形、押出成形など公知の塑性加工に供するために適した大きさおよび形状であることが好ましい。具体例としては、直径1～6mm、好ましくは1.5～4mm、長さ
25 2～6mm、好ましくは2.5～4mmの円筒形状や、縦、横それぞれ3～6mm、厚さ1.5～3mmの直方体形状である。

本発明のポリマーアロイペレットに用いられる、樹脂としては、上記第1発明の項に記載した、非剪断下で非相溶であり、溶融混練により相溶化する組み合わせが好ましく用いられる。中でもPC樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂の組み合

わせが好ましく、さらにはPCとPBTの組み合わせが特に好ましい。

さらに本発明のポリマーアロイペレットには、不活性粒子を含有させることも好ましい。不活性粒子としては、高分子架橋粒子、アルミナ粒子、球状シリカ粒子、凝集シリカ粒子、ケイ酸アルミニウム粒子、炭酸カルシウム粒子、酸化チタン粒子、カオリン粒子などが挙げられる。これらの中でも、高分子架橋粒子、アルミナ粒子、球状シリカ粒子、ケイ酸アルミニウム粒子が好ましく用いられる。不活性粒子の平均粒径は0.001~5 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.01~3 μ mである。また、不活性粒子の配合割合は、ポリマーアロイペレット100重量%に対して、0.01~10重量%であることが好ましい。より好ましい配合割合は、0.05~5重量%である。不活性粒子が0.01重量%未満の場合は、フィルムやシート成形の際に滑り性が不良となり成形性を低下させる可能性があり、好ましくない。逆に不活性粒子が10重量%を超えると靱性を低下させる可能性があり、好ましくない。

さらに本発明のポリマーアロイペレットには離型剤を含有させることも好ましい。離型剤としては、ステアリン酸やモンタン酸のような長鎖脂肪族カルボン酸とエチレングリコールやグリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールとのエステル化合物や、ステアリン酸やモンタン酸のような長鎖脂肪族カルボン酸とステアリルアミンやエチレンジアミンなどとのアミド化合物、またシリコン化合物などが用いられる。好ましい離型剤の具体例としてはモンタン酸のエチレングリコールエステルやエチレンビスステアリルアミドなどが挙げられる。

離型剤の配合割合は、ポリマーアロイペレット100重量%に対して、0.001~1重量%であることが好ましく、より好ましくは0.005~0.8重量%である。離型剤が0.001重量%未満では射出成形の際に離型性が不良となり成形性を低下させる可能性があり、好ましくない。逆に離型剤が1重量%を超えると離型剤が成形品表面にブリードアウトし成形品外観を低下させたり金型を汚染したりする可能性があり、好ましくない。

また、離型剤は全てがポリマーアロイペレット内部に含有されていても良いが、一部または全部がポリマーアロイペレットの表面に存在していることも好ましい。

本発明のポリマーアロイペレットには本発明の目的を損なわない範囲でさらに

各種の添加剤を含有させることもできる。これらの添加剤としては、例えば、タルク、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、セリサイト、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維、岩綿、炭酸カルシウム、ケイ砂、ワラステナイト、硫酸バリウム、
5 ガラスビーズ、酸化チタンなどの強化材、非板状充填材、あるいは酸化防止剤（リン系、硫黄系など）、紫外線吸収剤、熱安定剤（ヒンダードフェノール系など）、エステル交換反応抑制剤、滑剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、染料および顔料を含む着色剤、難燃剤（ハロゲン系、リン系など）、難燃助剤（三酸化アンチモンに代表されるアンチモン化合物、酸化ジルコニウム、酸化モリブデンなど）、
10 発泡剤、カップリング剤（エポキシ基、アミノ基メルカプト基、ビニル基、イソシアネート基を一種以上含むシランカップリング剤やチタンカップリング剤）、抗菌剤等が挙げられる。

本発明のポリマーアロイペレットは任意の方法で成形加工することが可能であり、成形形状は、任意の形状が可能である。成形方法としては、例えば、熔融紡
15 糸、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形などを挙げることができる。個々の成形方法の詳細については後述する。

本発明の第3発明は、少なくとも2成分の樹脂からなり、前記少なくとも2成分の樹脂が構造周期0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.
20 001~1 μ mの分散構造を有するポリマーアロイペレットである。

本発明の両相連続構造、および分散構造を確認するためには、上記の第1発明の項の記載と同様にすればよい。

本発明のペレットは、この構造周期が0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 μ mの分散構造を有することが必要である。好ましくは構造周期が0.001~0.4 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.
25 001~0.4 μ mの分散構造である。構造周期が0.4 μ mを超えた場合は、そのポリマーアロイペレットを成形して得られる成形品の靱性が低下するため好ましくない。

上記の両相連続構造、および分散構造を得る方法としては、スピノーダル分解

による相分離を用いる方法が好ましい。

一般に、2成分の樹脂からなるポリマーアロイには、相溶系、非相溶系および半相溶系がある。これらについては、上述の第1発明の項で述べたものと同様である。

- 5 本発明のポリマーアロイペレットの製造方法は、熔融混練による方法が好ましい。具体的な製造方法としては、2軸押出機のニーディングゾーンにおいて高剪断応力下での熔融混練によって、少なくとも2成分の樹脂を相溶化させた後、押出機内部でスピノーダル分解により相分離させ、ストランドとして吐出後、冷却水で冷却することで、構造周期0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子
- 10 間距離0.001~1 μ mの分散構造で固定したポリマーアロイペレットを得ることができる。相溶化した状態のポリマーアロイを、押出機のダイ内部の剪断応力がかからない滞留部分で熔融滞留させることによって、スピノーダル分解を開始させることができる。ダイ内部での滞留時間を長くしたり、冷却水を温水とすることで熔融状態のポリマーアロイを徐冷して、スピノーダル分解の初期過程を
- 15 誘発するための時間を与えることができる。ダイ内部での滞留時間は、ダイ内部の容積を変更するか、樹脂の吐出量を変更することにより調整できる。

- 本発明のポリマーアロイペレットの形状には特に制限が無いが、射出成形、押出成形など公知の塑性加工に供するために適した大きさおよび形状であることが好ましい。具体例としては、直径1~6mm、好ましくは1.5~4mm、長さ
- 20 2~6mm、好ましくは2.5~4mmの円筒形状や、縦、横それぞれ3~6mm、厚さ1.5~3mmの直方体形状である。

- 本発明のポリマーアロイペレットに用いられる、樹脂としては、特に制限はないが、上記第1発明の項で述べた樹脂の組み合わせを好ましく用いることができる。また、本発明のポリマーアロイペレットには、上記第2発明の項で述べたの
- 25 と同様に、不活性粒子、離型剤、各種添加剤を含有させることもできる。また本発明のポリマーアロイペレットの成形方法についても、上記第2発明の項で述べた方法を適用することができる。

本発明の第4発明は、少なくとも2成分の樹脂を含み、前記少なくとも2成分

の樹脂が構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の分散構造を形成しているポリマーアロイフィルムまたはシートである。

かかるポリマーアロイフィルムまたはシートを得る方法としては、前述の第1
5 発明の項で述べたスピノーダル分解を利用する方法が好ましい。さらにはかかるスピノーダル分解の初期過程の構造周期を $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲に制御することは、上述の中期過程以降で波長および濃度差が増大しても、構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の分散構造に構造制御することが容易となるためより好ましい。

10 かかるスピノーダル分解を実現させるためには、2成分以上の樹脂を相溶状態とした後、スピノーダル曲線の内側の不安定状態とすることが必要である。まず2成分以上からなる樹脂を相溶状態にする方法としては、溶媒キャスト法や、溶融混練法が挙げられる。溶媒キャスト法は、共通溶媒に溶解後、この溶液から噴霧乾燥、凍結乾燥、非溶媒物質中の凝固、溶媒蒸発によりフィルム等を生成する
15 方法である。溶融混練法は、半相溶系もしくは非相溶系の樹脂を、溶融混練により相溶化させる方法である。中でも溶媒を用いないドライプロセスである溶融混練法が、実用上好ましく用いられる。スピノーダル分解による構造生成物を固定化する方法としては、前述の第1発明の項で述べた方法を用いることができる。

20 ポリマーアロイを構成する樹脂成分のうち、少なくとも1成分が結晶性樹脂である場合、結晶性樹脂相の結晶化によってポリマーアロイの構造の固定が容易となることに加え、かかるフィルムまたはシートを延伸した場合、延伸による配向結晶化により機械特性が向上することから少なくとも1成分を結晶性樹脂とすることが好ましい。

25 ここで本発明でいう結晶性樹脂とは、示差走査熱量計(DSC)にて、結晶融解温度の観測される樹脂であれば特に限定するものでないが、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィンや、ポリオキシメチレン等を挙げることができる。

ポリマーアロイフィルムまたはシートの製造方法としては、単軸あるいは2軸

押出機を用いて、少なくとも2成分の樹脂を一旦相溶解させたポリマーアロイをTダイから吐出し、吐出後冷却することによりスピノーダル分解させ、さらに該スピノーダル分解の構造を固定化する。より具体的には、吐出後にスピノーダル分解させ、キャストドラムで冷却固化して構造を固定化する方法や、吐出後の相溶状態のポリマーアロイを2つのロール間で成形するポリッシング法や、カレンダーリング法等があるが、ここでは特に限定されるものではない。またキャストドラムにキャストする際、溶融樹脂をキャストドラムに密着させるには、静電印加を与える方法、エアーナイフを用いる方法、キャストドラムに対向する押さえのドラムを用いる方法等を用いることもできる。またキャストドラムにキャストする場合は、キャストドラムを吐出口直下に設置し、急冷することが好ましい。さらにはフィルムまたはシート製造用の押出機に供給する前に、予め2軸押出機を用いて相溶化させたポリマーアロイペレットを用いることがより好ましい。

非相溶系のポリマーアロイを用いる場合には、上記第1発明の項で述べたように、高剪断下で溶融混練することにより相溶化し、Tダイから吐出する際の非剪断下で相分解する、いわゆる剪断場依存型スピノーダル分解による相分離を利用することが可能である。

非相溶系の剪断場依存型相溶解および相分解は、上記第1発明の項で述べたように、半相溶系に比べて、スピノーダル分解の初期過程における構造周期を小さくすることが容易となるため、より好ましく用いられる。

上記剪断場依存型スピノーダル分解する樹脂の組み合わせとしては、上述の第1発明で示した通りであるが、特にPBTとPCを含むポリマーアロイが、得られたポリマーアロイフィルムまたはシートが優れた強度および靱性を有し、成形性に優れる点で好ましい。

半相溶系のポリマーアロイを用いる場合には、半相溶系の樹脂が相溶する条件で溶融混練により相溶化させる。吐出後は、通常10～30℃の範囲の雰囲気温度で冷却することにより、スピノーダル分解させ、さらにキャストドラムで冷却固化して該スピノーダル分解の構造を固定化する方法を用いることができる。また、ポリッシング法や、カレンダーリング法を用いる場合は、吐出後のポリマーアロイを成形するロールの温度を、スピノーダル分解する温度条件下に温調する

とよい。

- また半相溶系のポリマーアロイを用いる場合には、スピノーダル分解により相分離可能な少なくとも2成分の樹脂を組み合わせる。かかる2成分の系は、溶解度パラメーターの差が小さい樹脂の組み合わせを選択することや、いずれか一方
- 5 の樹脂として分子量の低いものを用いることによって実現される。

- 半相溶系には、同一組成において低温側で相溶しやすくなる低温相溶型相図を有するものや、逆に高温側で相溶しやすくなる高温相溶型相図を有するものが知られている。この低温相溶型相図における相溶と非相溶の分岐温度で最も低い温度を、下限臨界共溶温度(lower critical solution temperature、略してLCST)
- 10 T)と呼び、高温相溶型相図における相溶と非相溶の分岐温度で最も高い温度を、上限臨界共溶温度(upper critical solution temperature、略してUCST)と呼ぶ。

- 半相溶系を用いて相溶状態となった2成分以上の樹脂は、低温相溶型相図の場合、LCST以上の温度、かつ、スピノーダル曲線の内側の温度にすることで、
- 15 また高温相溶型相図の場合、UCST以下の温度、かつ、スピノーダル曲線の内側の温度にすることでスピノーダル分解を行わせることができる。フィルムまたはシートの製膜においては、押出機中で相溶化したものを吐出し、温度が下がる時にスピノーダル分解させる方が簡便であることから、低温相溶型相図を有する樹脂の組み合わせが好ましい。

- 20 上記低温相溶型相図を有する樹脂の組み合わせとしては、ポリ塩化ビニルとポリメタクリル酸n-アルキルの組み合わせ、ポリ塩化ビニルとポリアクリル酸n-アルキルの組み合わせ、ポリビニルフェノールとポリメタクリル酸n-アルキルの組み合わせ、ポリジメチルシロキサンとポリスチレンの組み合わせ、ポリフッ化ビニリデンとポリメタクリル酸メチルの組み合わせ、ポリフッ化ビニリデン
- 25 とポリ酢酸ビニルの組み合わせ、ポリフッ化ビニリデンとポリアクリル酸メチルの組み合わせ、ポリフッ化ビニリデンとポリアクリル酸エチルの組み合わせ、ポリ酢酸ビニルとポリアクリル酸メチルの組み合わせ、ポリスチレンとポリビニルメチルエーテルの組み合わせ、ポリメタクリル酸メチルとスチレン-アクリロニトリル共重合体の組み合わせ、ポリメタクリル酸メチルとビニルフェノールース

チレン共重合体の組み合わせ、ポリ酢酸ビニルとフッ化ビニリデンーヘキサフル
オロアセトン共重合体の組み合わせ、テトラメチルポリカーボネートとスチレン
ーメタクリル酸メチル共重合体の組み合わせ、テトラメチルポリカーボネートと
スチレンーアクリロニトリル共重合体の組み合わせ、ポリビニルフェノールとエ
チレンーメタクリル酸メチル共重合体の組み合わせ、ポリビニルフェノールとエ
チレンー酢酸ビニル共重合体の組み合わせ、ポリーεーカプロラクトンとスチレ
ンーアクリロニトリル共重合体の組み合わせ、ポリイソブレンとブタジエンービ
ニルエチレン共重合体の組み合わせ、スチレンーアクリロニトリル共重合体とス
チレンー無水マレイン酸共重合体の組み合わせ、スチレンーアクリロニトリル共
重合体とスチレンーNーフェニルマレイミドの組み合わせ、エチレンー酢酸ビニ
ル共重合体とフッ化ビニリデンーヘキサフロロアセトン共重合体の組み合わせな
どが挙げられる。

かかる方法により得られたポリマーアロイフィルムまたはシートは、少なくと
も2成分の樹脂が構造周期0.001~1 μmの両相連続構造、または粒子間距
離0.001~1 μmの分散構造を有することが必要である。さらには構造周期
0.001~0.01 μm未満の両相連続構造、または粒子間距離0.001~
0.01 μm未満の分散構造が好ましく、また構造周期0.002~0.008
μmの両相連続構造、または粒子間距離0.002~0.008 μmの分散構造が
優れた機械特性を得られることから好ましく、さらには構造周期0.002~0.
005 μmの両相連続構造、または粒子間距離0.002~0.005 μm
の分散構造がより好ましい。

また得られたフィルムを延伸することも可能である。延伸する方法は、特に制
限はなく、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでも構わない。また延伸倍率は
2~8倍の間、延伸速度は500~5000%/分の間が多く用いられる。さら
に延伸時の熱処理温度は、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転
移温度のうち最も低い温度以上で熱処理する方法が通常好ましく用いられる。ポ
リマーアロイが相溶状態で単一のガラス転移温度を有する場合や、相分解が進行
しつつある状態でポリマーアロイのガラス転移温度が、ポリマーアロイを構成す
る個々の樹脂成分のガラス転移温度間にある場合には、そのポリマーアロイ中の

ガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理することがより好ましい。またポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分として結晶性樹脂を用いる場合、該熱処理温度を結晶性樹脂の昇温結晶化温度以下とすることは、結晶性樹脂の結晶化による延伸の阻害を受けにくくする観点から好ましい。この延伸フィルムは、さらに熱処理することにより、その構造を安定化させて用いることが好ましい。この安定化のための熱処理温度は、通常ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理する方法が通常好ましく用いられる。相分離が進行しつつある状態でポリマーアロイのガラス転移温度が、ポリマーアロイを構成する個々の樹脂成分のガラス転移温度間にある場合、そのポリマーアロイ中のガラス転移温度のうち最も低い温度以上で熱処理することがより好ましい。またこの延伸ポリマーアロイフィルムは、延伸により、構造周期または粒子間距離を増大させることができる。かかる延伸ポリマーアロイフィルム中で少なくとも2成分の樹脂が構造周期0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 μ mの分散構造を有することが優れた機械特性を得られることから好ましい。さらには構造周期0.001~0.1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~0.1 μ mの分散構造を有することがフィルムの透明性の点から好ましい。

本発明でのポリマーアロイフィルムまたはシートを構成する樹脂成分の組成については特に制限はないが、2成分の場合、通常95重量%/5重量%~5重量%/95重量%の範囲が好ましく用いられ、さらには90重量%/10重量%~10重量%/90重量%の範囲がより好ましく、特に75重量%/25重量%~25重量%/75重量%の範囲であれば両相連続構造が比較的得られやすいので好ましく用いられる。

また、2成分の樹脂からなるポリマーアロイに、さらに該ポリマーアロイを構成する成分を含むブロックコポリマーやグラフトコポリマーやランダムコポリマーなどの第3成分を添加することは、相分離した相間における界面の自由エネルギーを低下させ、両相連続構造における構造周期や、分散構造における分散粒子間距離の制御を容易にするため好ましい。この場合、通常、かかるコポリマーなどの第3成分は、それを除く2成分の樹脂からなるポリマーアロイの各相に分配

されるため、2成分の樹脂からなるポリマーアロイ同様に扱うことができる。

なお、本発明のポリマーアロイフィルムまたはシートには、本発明の目的を損なわない範囲でさらに他の各種の添加剤を含有させることもできる。これら他の添加剤としては、例えば、滑剤としての無機粒子および／または架橋有機粒子や、
5 酸化防止剤（リン系、硫黄系など）、紫外線吸収剤、熱安定剤（ヒンダードフェノール系など）、離型剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、染料および顔料を含む着色剤、抗菌剤等が挙げられる。

これらの添加剤は、本発明のポリマーアロイフィルムまたはシートを製造する任意の段階で配合することが可能であるが、これらの添加剤を、予めポリマーア
10 ロイを構成する樹脂のいずれかに添加したマスターバッチを作製し、それを添加する方法が通常好ましく用いられる。

本発明の第5発明は、少なくとも2成分の樹脂を含み、前記少なくとも2成分の樹脂が構造周期0.001～1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.0
15 01～1 μ mの分散構造を形成しているポリマーアロイ成形体である。

かかる構造を有するポリマーアロイ成形体を得る方法としては、前述の第1発明の項で述べたスピノーダル分解を利用する方法が好ましい。さらにはかかるスピノーダル分解の初期過程の構造周期を0.001～0.1 μ mの範囲に制御することは、中期過程以降で波長および濃度差が増大しても、構造周期0.001
20 ～1 μ mの範囲の両相連続構造、または粒子間距離0.001～1 μ mの範囲の分散構造に構造制御することが容易となるためより好ましい。さらにはより優れた特性を得るためには、構造発展させた後、構造周期0.002～0.5 μ mの範囲の両相連続構造、または粒子間距離0.002～0.5 μ mの範囲の分散構造に制御することが好ましく、さらには、構造周期0.003～0.3 μ mの範
25 囲の両相連続構造、または粒子間距離0.003～0.3 μ mの範囲の分散構造に制御することがより好ましい。

スピノーダル分解を起こさせる方法は、上述の第4発明の項に述べたものと同様である。本発明においては、ポリブチレンテレフタレート（PBT）と、ポリカーボネート（PC）の組み合わせが、優れた機械強度を得られる点から好まし

く用いられる。本発明において好ましく用いられるPBTおよびPCは、上記第1発明の項に記述したとおりである。

PBTと、PCの配合量には特に制限がないが、PBT100重量部に対して、PC10～1000重量部が好ましい。より好ましくはPBT100重量部に対して、PC10～100重量部である。長尺ものの成形体や精密成形体を得る場合には、PCの配合量を100重量部以下とし、射出成形時の流動性を低下させないようにすることが好ましい。またPCの配合量が10重量部未満の場合、寸法安定性の改良効果が低下するため好ましくない。これらの流動性と寸法安定性のバランスから、より好ましい配合量は、PBT100重量部に対して、PC20～50重量部である。

本発明のポリマーアロイ成形体は、3次元構造を有する成形体である。成形方法としては、例えば、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形などを挙げることができる。中でも射出成形は射出後、金型内で構造固定化ができることから好ましく用いられる。

本発明のポリマーアロイ成形体を製造する好ましい方法は、高剪断を付与することのできる2軸押出機内で、少なくとも2成分の樹脂を一旦相溶化させ、それを押出機から吐出後直ぐに冷却することによって、2成分の樹脂が相溶状態で構造が固定されたペレットか、あるいはスピノーダル分解の初期状態である構造周期が0.4 μ m以下の両相連続構造のペレットを製造した後、このペレットを射出成形し、その射出成形の過程においてスピノーダル分解をさらに進行させ、構造周期が0.001～1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001～1 μ mの範囲の分散構造を有するポリマーアロイ成形品を形成させる方法である。

なお、本発明のポリマーアロイ成形体を構成するポリマーアロイには、本発明の目的を損なわない範囲でさらに各種の添加剤を含有させることもできる。これらの添加剤としては、例えば、タルク、カオリン、マイカ、クレイ、ベントナイト、セリサイト、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維、岩綿、炭酸カルシウム、ケイ砂、ワラステナイト、硫酸バリウム、ガラスビーズ、酸化チタンなどの強化材、非板状充填材、あるいは酸化防止剤（リン系、硫黄系など）、紫外線吸収剤、熱安定

剤（ヒンダードフェノール系など）、エステル交換反応抑制剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、染料および顔料を含む着色剤、難燃剤（ハロゲン系、リン系など）、難燃助剤（三酸化アンチモンに代表されるアンチモン化合物、酸化ジルコニウム、酸化モリブデンなど）、発泡剤、カップリング剤（エポキシ基、アミノ基メルカプト基、ビニル基、イソシアネート基を一種以上含むシランカップリング剤やチタンカップリング剤）、抗菌剤等が挙げられる。

これらの添加剤は、本発明のポリマーアロイ成形体を製造する任意の段階で配合することが可能である。例えば、2成分の樹脂を配合する際に同時に添加する方法や、予め2成分の樹脂を溶融混練した後に添加する方法や、始めに2成分の樹脂のいずれか片方の樹脂に添加し溶融混練後、残りの樹脂を配合する方法等が挙げられる。

また、本発明のポリマーアロイ成形体には、本発明の構造を損なわない範囲でさらに他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を含有させることもできる。熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリエステル、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

これらの他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂は、本発明のポリマーアロイ成形体を製造する任意の段階で配合することが可能である。例えば、2成分の樹脂を配合する際に同時に添加する方法や、予め2成分の樹脂を溶融混練した後に添加する方法や、始めに2成分の樹脂のいずれか片方の樹脂に添加し溶融混練後、残りの樹脂を配合する方法等が挙げられる。

本発明の第6発明は、ポリブチレンテレフタレート（PBT）とポリカーボネート（PC）を含み、かつ構造周期0.001～1μmの両相連続構造、または粒子間距離0.001～1μmの分散構造を形成しているポリマーアロイである。

本発明において好ましく用いられるPBTおよびPCは、上記第1発明の項に記述したとおりである。

本発明で用いるPBTと、PCの配合量には特に制限がないが、PBT100重量部に対して、PC10～1000重量部が好ましい。より好ましくは、PBT100重量部に対して、PC10～100重量部である。

5 本発明のポリマーアロイは、特定の構造周期を有する両相連続構造または特定の粒子間距離を有する分散構造を有するものである。

かかる構造を有するポリマーアロイは、上述の第1発明の項で述べた様に、スピノーダル分解による相分離を用いることにより得ることができる。さらにかか
るスピノーダル分解の初期過程の構造周期を0.001～0.1 μ mの範囲に制
御することで、中期過程以降で波長および濃度差が増大しても、構造周期0.0
10 01～1 μ mの範囲の両相連続構造、または粒子間距離0.001～1 μ mの範囲の分散構造に構造制御することができる。

スピノーダル分解を起こさせる方法は、上述の第4発明の項に述べたものと同様である。

なお、本発明のポリマーアロイには、本発明の目的を損なわない範囲でさらに
15 各種の添加剤を含有させることもできる。これらの添加剤としては、例えば、タルク、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、セリサイト、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維、岩綿、炭酸カルシウム、ケイ砂、ワラステナイト、硫酸バリウム、ガラスビーズ、酸化チタンなどの強化材、非板状充填材、あるいは酸化防止剤（リン系、硫黄系など）、紫外線吸収剤、熱安定剤（ヒンダードフェノール系など）、
20 エステル交換反応抑制剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、染料および顔料を含む着色剤、難燃剤（ハロゲン系、リン系など）、難燃助剤（三酸化アンチモンに代表されるアンチモン化合物、酸化ジルコニウム、酸化モリブデンなど）、発泡剤、カップリング剤（エポキシ基、アミノ基メルカプト基、ビ
25 ニル基、イソシアネート基を一種以上含むシランカップリング剤やチタンカップリング剤）、抗菌剤等が挙げられる。

これらの添加剤は、本発明のポリマーアロイを製造する任意の段階で配合することが可能である。例えば、PBTとPCを配合する際に同時に添加する方法や、予めPBTとPCを熔融混練した後に添加する方法や、始めにPBT、PCのい

いずれか片方の樹脂に添加し溶融混練後、残りの樹脂を配合する方法等が挙げられる。

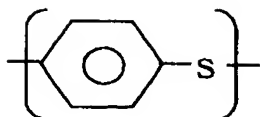
また、本発明のポリマーアロイには、本発明の構造を損なわない範囲でさらに他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を含有させることもできる。これらの熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、
5 ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリエステル、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド等が挙げられ、熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

10 これらの他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂は、本発明のポリマーアロイを製造する任意の段階で配合することが可能である。例えば、PBTとPCを配合する際に同時に添加する方法や、予めPBTとPCを溶融混練した後に添加する方法や、始めにPBT、PCのいずれか片方の樹脂に添加し溶融混練後、残りの樹脂を配合する方法等が挙げられる。

15 本発明から得られるポリマーアロイは、任意の方法で成形し、繊維、フィルム、シート、成形体等を得ることが可能である。成形方法としては、例えば、溶融紡糸、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形などを挙げることができる。

20 本発明の第7発明は、ポリフェニレンスルフィドと、ポリエチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステル樹脂を含み、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記ポリエステル樹脂が、構造周期0.001~2 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~2 μ mの分散構造を形成しているポリマーアロイである。

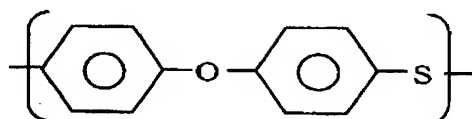
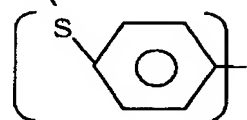
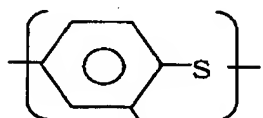
25 本発明で用いるポリフェニレンスルフィド（以下、PPSと略記）とは、下記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体である。



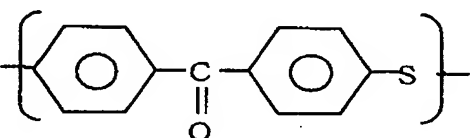
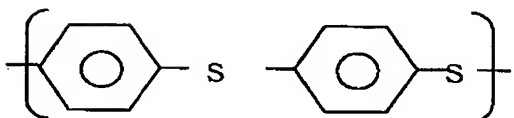
5

耐熱性の点から、上記構造式で示される繰返し単位を70モル%以上、特に90モル%以上を含む重合体であることが好ましい。またPPSはその繰返し単位の30モル%以下を、下記の構造式を有する繰返し単位等で構成することが可能である。

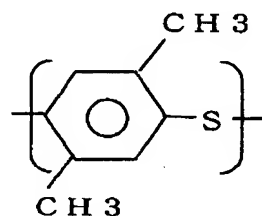
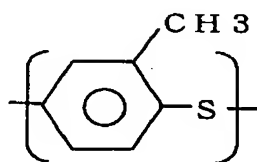
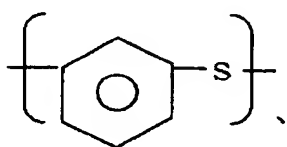
10



15



20



25

本発明で用いられるPPSは、例えば通常公知の方法、即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法あるいは特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様

に得られた P P S を空気中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することも可能である。さらに、これらの処理を 2 種類以上行うことももちろん可能である。また、これらの処理を行った 2 種類以上の P P S を、混合して使用することも可能である。2 種類以上の混合で使用する場合の具体的方法として、空気中加熱により架橋した P P S と熱処理を行っていない P P S の混合、酸水溶液による洗浄を行った P P S と有機溶媒による洗浄を行った P P S の混合、有機溶媒で洗浄した P P S と有機溶媒で洗浄を行っていない P P S の混合などが例示できる。

本発明で用いられる P P S の分子量については、特に制限はないが、後述のスピノーダル分解する際の条件に関連するため、適宜選択する。この分子量に関するパラメーターである熔融粘度については、通常 $5 \sim 1,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (320°C 、剪断速度 1000 s e c^{-1}) のものが使用されるが、中でも $10 \sim 500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ のものが好ましく用いられる。

P P S の加熱による架橋／高分子量化の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は、通常、 $170 \sim 280^\circ\text{C}$ が選択され、好ましくは $200 \sim 270^\circ\text{C}$ である。加熱処理時間は、通常 $0.5 \sim 100$ 時間が選択され、好ましくは $2 \sim 50$ 時間である。この加熱処理温度と時間を適宜コントロールすることにより、目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は減圧仕様、またはシール性の高い仕様の通常の熱風乾燥機であっても、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

P P S を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 270^\circ\text{C}$ 、加熱時間は $0.5 \sim 10$

0時間、好ましくは2～50時間、加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は静置型の加熱装置であっても、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理する場合は回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

- 5 PPSを有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPSを分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド/スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、
- 10 ル、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール/フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用するこ
- 15 もできる。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPSを浸漬させるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPSを洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。
- 20 また有機溶媒洗浄を施されたPPSは残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

PPSを熱水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち熱水洗浄によるPPSの好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、

通常、所定量の水に所定量のPPSを投入し、常圧であるいは圧力容器内で加熱、
5 攪拌することにより行われる。PPSと水との割合は、水の多いほうが好ましい
が、通常、水1リットルに対し、PPS200g以下の浴比が選択される。

PPSを酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すな
5 わち、酸または酸の水溶液にPPSを浸漬させるなどの方法があり、必要により
適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPSを分解する作
用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸な
どの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪
族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、
10 安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、
フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸など
の無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられ
る。酸処理を施されたPPSは残留している酸または塩などを除去するため、水
または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によ
15 るPPSの好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水で
あることが好ましい。

本発明で用いられるポリエチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリ
エステル樹脂（以下PETと略す場合がある）は、ポリエチレンテレフタレート
のホモポリマが最も好ましいが、テレフタル酸成分の一部をイソフタル酸、5-
20 ナトリウムスルホイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェノキ
シエタンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカ
ルボン酸等の一種またはそれ以上で置換したものでもよく、また、エチレングリ
コールの一部を1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチル
グリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、1,4-
25 シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリエチレ
ングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の一種またはそれ以上で置換し
たものでもよいが、共重合率を15モル%以下の範囲とするのが望ましく、さら
には5モル%以下の範囲とするのがより望ましい。

本発明で用いられるPETの分子量については、特に制限がないが、後述のス

スピノーダル分解する際の条件に関連するため、適宜選択することが好ましい。この分子量に関するパラメーターである極限粘度については、通常は0.6以上(25℃、オルソクロロフェノール溶液)のものが使用されるが、中でも0.7以上のものが好ましく用いられる。上限としては1.5以下であることが好ましい。

- 5 本発明のポリマーアロイを得る方法としては、前述の第1発明の項に記載されたスピノーダル分解を利用する方法が好ましく、中でも剪断場依存型スピノーダル分解を利用する方法が、さらなる微細な構造制御を容易にすることからより好ましく用いられる。

- かかるスピノーダル分解を実現させるためには、2成分以上の樹脂を相溶状態とした後、スピノーダル曲線の内側の不安定状態とすることが必要である。まず2成分以上からなる樹脂を相溶状態にする方法としては、溶媒キャスト法や、溶融混練法が挙げられる。溶媒キャスト法は、共通溶媒に溶解後、この溶液から噴霧乾燥、凍結乾燥、非溶媒物質中の凝固、溶媒蒸発によりフィルム等を生成する方法である。溶融混練法は、半相溶系もしくは非相溶系の樹脂を、溶融混練により相溶化させる方法である。中でも溶媒を用いないドライプロセスである溶融混練法が、実用上好ましく用いられる。ここでPPSとPETを含むポリマーアロイにおいて、スピノーダル分解を実現させるためには、PPSとPETを相溶状態とした後、スピノーダル曲線の内側の不安定状態とする。
- 10
- 15

- まずPPSとPETを相溶状態にする方法としては、溶媒キャスト法や、溶融混練法が挙げられる。溶媒キャスト法は、共通溶媒に溶解後、この溶液から噴霧乾燥、凍結乾燥、非溶媒物質中の凝固、溶媒蒸発によりフィルム等を生成する方法である。溶融混練法は、半相溶系もしくは非相溶系の樹脂を、溶融混練により相溶化させる方法である。中でも溶媒を用いないドライプロセスである溶融混練法が、実用上好ましく用いられる。
- 20

- 25 半相溶系のポリマーアロイを用いる場合には、半相溶系の樹脂が相溶する条件で溶融混練により相溶化させた後、冷却することにより、スピノーダル分解させる。非相溶系のポリマーアロイを用いる場合には、上記第1発明の項で述べたように、高剪断下で溶融混練することにより相溶化し、非剪断下で相分解する、いわゆる剪断場依存型スピノーダル分解による相分離を利用することが可能である。

非相溶系の剪断場依存型相溶解および相分解は、上記第1発明の項で述べたように、半相溶系に比べて、スピノーダル分解の初期過程における構造周期を小さくすることが容易となるため、より好ましく用いられる。

5 なお、PPSとPETとを熔融混練する場合、用いる樹脂のいずれもが繊維や三次元成形品などの成形用途に通常用いられるような程度の分子量を有する場合には、非相溶系の剪断場依存型相溶解および相分解を示し、高剪断下で混練することにより、相溶化することができる。一方、PPSとPETは、溶解度パラメーターの差が小さいため、いずれか一方、もしくは両方の分子量を低下させることにより、半相溶系となり、より低剪断下で相溶化させることができる。

10 半相溶系の場合、熔融混練により相溶化させるには、通常の単軸押出機、または2軸押出機を用いることができるが、中でも2軸押出機を用いることが好ましい。また相溶化のための温度は、PPS、およびPETの分子量の組み合わせによっても異なり、一概にはいえないが、熔融混練時の温度で相溶となる様、適宜PPSおよび／またはPETの分子量を低下させた場合の相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより設定することができる。この低分子量PPSとしては、
15 熔融粘度0.01～5未満Pa・sのものが好ましく用いられ、また低分子量PETとしては、極限粘度0.6未満のものが好ましく用いられる。下限としては、PPSとPETの組成によっても異なり、一概にはいえないが、所望の成形方法で成形できる範囲のものであれば構わない。

20 相溶状態としたポリマーアロイを、スピノーダル分解させるに際し、不安定状態とするための温度、その他の条件はPPS、およびPETの分子量の組み合わせによっても異なり、一概にはいえないが、上記相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより設定することができる。

25 非相溶系の場合、前述の通常用いられる分子量の範囲のPPSとPETからなるポリマーアロイを用いることができる。剪断下での熔融混練により相溶化させるには、通常の単軸押出機、または2軸押出機を用いることができるが、中でも高剪断を賦与できるようスクリュアアレンジとした2軸押出機を用いることが好ましい。相溶化する温度、スピノーダル分解するための温度、その他の条件はPPS、およびPETの分子量の組み合わせによっても異なり、一概にはいえない

が、種々の剪断条件下での相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより条件を設定することができる

相溶状態としたポリマーアロイを、非剪断下でスピノーダル分解させるに際し、温度、その他の条件は、PPSおよびPETの分子量の組み合わせによっても異なり、一概にはいえないが、種々の剪断条件下での相図に基づき、簡単な予備実験をすることにより設定することができる。この剪断場依存型スピノーダル分解による、構造の微細化をより効果的に生じさせるためには、上記剪断条件下での相図の変化幅が大きくなるよう、PPSおよびPETの分子量の組み合わせを選択することが好ましい。

- 10 スピノーダル分解で相分離した後は、所望の構造周期に到達した段階で構造を固定すればよい。かかるスピノーダル分解による構造生成物を固定化する方法としては、急冷等により相分離相の一方または両方の成分の構造を固定する方法や、結晶化によって自由に運動できなくなることを利用して構造を固定する方法が挙げられる。また中期過程から後期過程にかける波長の増大過程において、組成や
- 15 界面張力の影響によっては、片方の相の連続性が途切れ、上述の両相連続構造から分散構造に変化する場合もある。この場合には所望の粒子間距離に到達した段階で構造を固定すればよい。

- 本発明のポリマーアロイは、樹脂組成物中、前記PPS樹脂とPET樹脂とが構造周期 $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲の分散構造に構造制御されていることが必要である。さらに優れた機械特性を得るためには、構造周期 $0.001 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の範囲の分散構造に制御することが好ましく、構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の分散構造に制御することがより好ましく、
- 25 さらに、構造周期 $0.001 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲の分散構造に制御することがより好ましい。

また、本発明のポリマーアロイに、さらにPPSと、PETを含むブロックコポリマーやグラフトコポリマーやランダムコポリマーなどのコポリマーである第3成分を添加することは、相分解した相間における界面の自由エネルギーを低下

させ、両相連続構造における構造周期や、分散構造における分散粒子間距離の制御を容易にするため好ましく用いられる。この場合、通常、コポリマーなどの第3成分は、それを除く2成分の樹脂からなるポリマーアロイの各相に分配されるため、2成分の樹脂からなるポリマーアロイ同様に取り扱うことができる。

- 5 本発明のポリマーアロイの組成については特に制限がないが、PPSとPETの合計100重量%に対して、通常PPSが3重量%以上が好ましく、さらには10重量%以上、さらには40重量%以上が好ましい。さらにPPS樹脂の特性を効果的に発現するため好ましい組成として、PPSとPETの合計100重量%に対して、PPSが60～95重量%の範囲がより好ましく、特に65～95重量%の範囲が好ましい。

- 本発明においては、強度および寸法安定性等を向上させるため、必要に応じて充填材を用いてもよい。充填材の形状としては繊維状であっても非繊維状であってもよく、繊維状の充填材と非繊維状充填材を組み合わせ用いてもよい。かかる充填材としては、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素および炭化珪素などの非繊維状充填剤が挙げられる。これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。また、これら繊維状および/または非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

かかる充填材を用いる場合、その配合量は特に制限はないが、通常PPS樹脂100重量部に対して30～400重量部であることが好ましい。

本発明のポリマーアロイには、本発明の効果を損なわない範囲において、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、ポリオレフィン系化合物、シリコーン系化合物、長鎖脂肪族エステル系化合物、長鎖脂肪族アミド系化合物などの離型剤、防食剤、着色防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウムなどの滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。

これらの添加剤は、本発明のポリマーアロイを製造する任意の段階で配合することが可能である。例えば、少なくとも2成分の樹脂を配合する際に同時に添加する方法や、予め2成分の樹脂を熔融混練した後に添加する方法や、始めに片方の樹脂に添加し熔融混練後、残りの樹脂を配合する方法が挙げられる。

本発明のポリマーアロイは、任意の方法で成形し、繊維、フィルム、シート、成形体等を得ることが可能である。成形方法としては、例えば、熔融紡糸、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形などを挙げることができる。中でも熔融紡糸して得た繊維として用いることが好ましい。

以下に、実施例に基づいて本発明を説明する。

実施例では以下の原料を用いた。

PBT-1：ポリブチレンテレフタレート（東レ（株）製“トレコン（登録商標）”1100S、ガラス転移温度32℃、結晶融解温度220℃）

PBT-2：ポリブチレンテレフタレート（東レ（株）製“トレコン（登録商標）”1050S、ガラス転移温度32℃、結晶融解温度220℃）

PBT-3：ポリブチレンテレフタレート樹脂（極限粘度1.00（25℃、オルソクロロフェノール溶液）

PC-1：芳香族ポリカーボネート（三菱エンジニアリングプラスチック（株）製“ユーピロン（登録商標）”S2000、ガラス転移温度151℃）

PC-2: 芳香族ポリカーボネート (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製 “ユーピロン (登録商標)” H4000、ガラス転移温度 151℃)

PC-3: 芳香族ポリカーボネート (出光石油化学 (株) 製 “タフロン” A1900、ガラス転移温度 151℃)

5 AS-1: スチレン-アクリロニトリル共重合体 (東レ (株) 製 “トヨラック (登録商標)” 1050B、ガラス転移温度 102℃)

PPS-1: PPS 樹脂 (以下の参考例で重合した PPS 樹脂)

PET-1: ポリエチレンテレフタレート樹脂 (極限粘度 0.62 (25℃、オルソクロロフェノール溶液))

10 不活性粒子: 平均粒径 2.5 μm (2次径) の湿式シリカ

離型剤: エチレングリコールモンタン酸エステル (クラリアントジャパン社製、Licowax (登録商標) E)

E-1: エステル交換防止剤 (旭電化工業社製 “アデカスタブ” AX-71)

X-1: スチレン含有アクリル系グラフト共重合体 (呉羽化学 (株) 製 “パラロイド” EXL2615 平均粒径 0.1~0.6 μm)

参考例 (PPS 樹脂の重合)

(PPS-1)

20 攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム 9 水塩 6.004 kg (25 モル)、および N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP と略す) 4.5 kg を仕込み、窒素を通じながら徐々に 205℃ まで昇温し、水 3.6 リットルを留出した。次に反応容器を 180℃ に冷却後、1,4-ジクロロベンゼン 3.719 kg (25.3 モル) ならびに NMP 3 kg を加えて、窒素下に密閉し、270℃ まで昇温後、274℃ で 1.5 時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で 2 回洗浄し、スラリーを得た。次にこのスラリーを攪拌機付きオートクレーブにイオン交換水 25 3 kg と共に入れ、190℃ まで昇温し、190℃ 到達後、室温まで冷却後濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。これを濾過後、80℃ で 24 時間減圧乾燥して PPS 樹脂 2.48 kg を得た。この PPS 樹脂は直鎖状であり、熔融粘度 80 Pa·s (320℃、剪断速度 1000 sec⁻¹)、ガラス転移温度 89℃、結晶融解温度 280℃ であった。

熔融粘度はキャピラリー型熔融粘度測定装置（東洋精機社製C A P I R O G R A P H - 1 C）を用いて、オリフィス $L/D = 20$ （内径1mm）で測定し、ガラス転移温度、結晶融解温度はD S C（P E R K I N - E L M E R社製D S C - 7）を用いて、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した。

5 実施例では以下の評価方法を用いた。

（1）相構造の評価

A. 電子顕微鏡による観察

サンプルから、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片を切り出した。この際、サンプルが、ポリカーボネートを含む場合は、ヨウ素染色法によりポリカーボネートを染色後、超薄切片を切り出した。切り出したサンプルについて、日立製作所製H - 7 1 0 0型透過型電子顕微鏡にて10万倍に拡大して、相構造の観察を行った。

B. 小角X線散乱による観察

15 両相連続構造の構造周期は、小角X線散乱により測定した。X線発生装置は理学電機社製R U - 2 0 0で、C u K α 線を線源とし、出力50KV / 150mA、スリット径0.5mm、カメラ半径405mm、露出時間120分、フィルムK o d a k D E F - 5にて散乱写真を撮影した。小角X線散乱においてピーク位置（ θ_m ）から下式で構造周期（ Λ_m ）を計算した。

$$\Lambda_m = (\lambda / 2) / \sin (\theta_m / 2)$$

20 分散構造の粒子間距離の場合も同様に求めた。

（2）ガラス転移点の測定

セイコー電子工業製R D C - 2 2 0型D S Cを用い、窒素雰囲気下で昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ により測定した。

25 実施例1～5

表1記載の組成からなる原料を、平行円盤型剪断賦与装置（リンカム社製 C S S - 4 3 0）に供給し、混練温度を 250°C に設定して、熔融後、表1記載の剪断速度による剪断場を賦与した。表1記載の剪断速度で剪断場を賦与している箇所を光学顕微鏡で観察したところ、いずれのサンプルについても構造物がみら

れないことを確認した。このサンプルを、直に氷水中で急冷し、構造を固定したサンプルを得た。得られたサンプルについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルについても $0.001\mu\text{m}$ 以上の構造物がみられず、相溶化していることを確認した。このことから、本系は、 250°C において、表1に示した剪断条件下で相溶化することがわかった。

次に、表1記載の組成からなる原料を、押出温度 250°C に設定した2軸スクリュウ押出機（池貝工業社製PCM-30）に供給し、ダイから吐出されたガットをすぐに氷水中で急冷し、構造が固定されたガットを得た。本ガットはいずれも透明であった。また該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルについても $0.001\mu\text{m}$ 以上の構造物がみられず相溶化していることを確認した。このことから、本系は、押出温度 250°C の押出機中の剪断条件下で相溶化することがわかった。また該ガットから 10mg 切り出したサンプルのガラス転移温度を、DSCにて測定した結果を、表1に記した。

なお、本系はLCST型相図を有する系であり、押出機の剪断下で相溶領域が拡大したものである。

さらに上記ガットから厚み $100\mu\text{m}$ の切片を切り出し、表1に示す温度条件下でそれぞれ熱処理を行い、この熱処理中の構造形成過程を小角X線散乱を用いて追跡した。いずれのサンプルも、熱処理開始から1分後以降にピークが出現した。またこのピークは、そのピーク位置を変化させずに強度を増加させる様子が観測された。この小角X線散乱においてピーク位置を変化させずに強度を増加させる過程はスピノーダル分解の初期過程に対応する。表1には該ピーク位置(θm)から計算した、構造周期(Λm)を記した。

また上記熱処理過程の切片について、一部を氷水中で急冷して構造を固定し、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルも両相連続構造が観察された。

図1に実施例2のスピノーダル分解初期過程で得られた構造物の透過型電子顕微鏡写真を示す。なお、該写真中、黒色部はポリカーボネートを主成分とする相であり、白色部はポリブチレンテレフタレートの主成分とする相である。

さらに上記小角X線散乱を測定した切片は、初期過程において構造を形成させた後、さらにそれぞれ上記記載の各々の温度で計10分間熱処理を続け、構造形成を行った。該サンプルについて、上記と同様に小角X線散乱から構造周期、および透過型電子顕微鏡写真から相構造を観察した結果を表1に記載した。

- 5 図2に実施例2において、10分間熱処理を続けて得られた構造物の透過型電子顕微鏡写真を示す。なお、該写真中、黒色部はポリカーボネートを主成分とする相であり、白色部はポリブチレンテレフタレートの主成分とする相である。

- 次に、上記急冷し構造を固定したガットを用い、加熱プレスによりシート（厚み0.2mm）を作製した。加熱プレスの条件は、表1に示した。得られたシートから厚み100 μ mの切片を切り出し、上記と同様に、小角X線散乱から構造周期または粒子間距離を求めた結果、および透過型電子顕微鏡写真により相構造を観察した結果を表1に記載した。本結果から、加熱プレスでの熱処理によっても、上記ガットからの切り出しサンプルと同様の構造が形成されていることがわかる。次に該シートから、長さ×幅×厚み=50mm×10mm×0.2mmのサンプルを切り出し、チャック間距離20mm、引張速度10mm/分で引張強度および引張伸びを測定した。また、該シートから打ち抜きプレスで試験片を取り、ASTM D1822に従って引張衝撃試験を測定した。これらの測定結果を表1に記載した。
- 10
- 15

- さらに、上記急冷し構造を固定したガットを、ストランドカッターでペレタイズし、ペレットを作製した。得られたペレットを用いて、押出法によりシートを得た。前記ペレットを、押出温度250℃に設定し、滞留時間10分間に調整した先端部にTダイを有する単軸押出機（ ϕ 40mm）に供給し、シートを作成した。シートの作成においては、Tダイの下部に50℃に温調したハードクロムの鏡面キャストドラムを配置した。キャストドラムにTダイの口金から吐出した樹脂をキャストし、さらに50℃に温調した第2ドラム、および、巻き取り速度が一定となる様、毎分5mに設定したロール間を通過後、巻き取りロールにより巻き取ることによりシートを得た。得られたシートの厚みは0.1mmであった。また得られたシートは透明であった。該シートからについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルも両相連続構造物が存在
- 20
- 25

5 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

することを確認した。さらに得られたシートから10mg切り出したサンプルのガラス転移温度、および昇温結晶化温度を、DSCにて測定した結果を、表1に記した。DSCでの測定結果から、得られたシートはガラス転移温度が2つ存在し、このことは押出機での熔融時間中に相分離が進行していることを示唆している。このことを確認すべく、得られたシートから別途サンプルを切り出し、250℃で熱処理中の構造形成過程を小角X線散乱を用いて追跡したところ、いずれのサンプルもピークが存在し、またそのピークは、その後1分間はピーク位置を変化させずに強度を増加させる様子が観測された。この小角X線散乱においてピーク位置を変化させずに強度を増加させる過程は、スピノーダル分解の初期過程における構造発展に対応する。表1には上記同様にこの初期過程における構造周期を計算した値を記した。以上のことから、再度押出機内での熔融時間中にスピノーダル分解が進行し、その結果得られたシートからは、両相連続構造物がみられたものと考えられる。

次に上記得られたシートから100mm角のサンプルを切り出し、4辺をクリップで固定し、90℃60秒間予熱後、90℃で温調されたオープン内で、延伸速度2000%/分、延伸倍率3倍で、同時2軸延伸となるよう延伸した。延伸後のサンプルについて、上記同様に小角X線散乱から構造周期、および透過型電子顕微鏡写真から相構造を観察した結果を表1に記載した。この延伸後のサンプルでは、延伸前と比較し構造周期が増大しており、この延伸時の熱処理時に構造発展がなされたものと考えられる。さらに延伸後のシートから長さ×幅×厚み=50mm×10mm×0.03mmのサンプルを切り出し、チャック間距離20mm、引張速度10mm/分で引張強度および引張伸びを測定した結果を表1に記載した。

比較例 1

押出温度を280℃に設定した以外は、実施例2と同様に原料を熔融混練し、ダイから吐出後すぐに氷水中で急冷し、構造を固定したガットを得た。本ガットは濁っていた。また該ガットについて、透過型電子顕微鏡にて1000倍に拡大して観察を行うと、0.5μm以上の不均一な分散構造物が観測された。このことから、本系は、押出温度280℃の押出機中の剪断条件下で相溶化していない

ことがわかる。本系についても、実施例2と同様に機械特性を測定した結果、および相構造を観察した結果を表1に記載した。

比較例2

熱処理温度を220℃で10分間行ったこと以外は、実施例2と同様に、サンプルの機械特性を測定した結果、および相構造を観察した結果を表1に記載した。ただし、本サンプルの構造周期の測定には、小角光散乱装置による測定で求めた。本例の様に、熱処理温度が低く初期過程における構造周期が十分小さくならない場合、両成分の濃度差を十分なものとするために構造発展を施すと、構造周期を本発明範囲内に制御することが困難なものとなる。また本例の様に、かかる構造周期が本発明範囲を外れると、機械特性の劣るものしか得られなかった。

比較例3

スピノーダル分解初期過程の構造物形成後、急冷し、熱処理を行わなかったこと以外は、実施例4と同様にして、サンプルの機械特性を測定した結果、および相構造を観察した結果を表1に記載した。

15 実施例1～5、比較例1～3の結果から、本発明の特定の構造を有するポリマーアロイは、優れた強度および靱性を有することがわかる。

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
組成	PC-1	(wt%)	70	50	30	50
	PBT-1	(wt%)	30	50	70	50
混練条件	切断速度	(sec ⁻¹)	1000	1000	1000	1000
	相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶
押出ガット	相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶
	ガラス転移温度	(°C)	85(単一)	78(単一)	69(単一)	77(単一)
押出ガット熱処理	熱処理条件		250°C × 1分	250°C × 1分	250°C × 1分	270°C × 1分
	初期構造		両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期	(μm)	0.01	0.01	0.01	0.005
	熱処理条件		250°C × 10分	250°C × 10分	250°C × 10分	270°C × 10分
	ポリマーアロイ構造		分散構造	両相連続構造	分散構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.13	0.11	0.12	0.04
プレスシート熱処理	熱処理条件		250°C × 10分	250°C × 10分	250°C × 10分	270°C × 10分
	ポリマーアロイ構造		分散構造	両相連続構造	分散構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.14	0.12	0.12	0.05
	引張強度	(MPa)	71	66	62	73
	引張伸び	(%)	320	270	240	310
	引張衝撃強度	(J/cm ²)	122	113	103	127
押出シート	初期構造		両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造	—
	構造周期	(μm)	0.008	0.008	0.008	—
	ガラス転移温度	(°C)	69、101	61、96	53、85	—
	昇温結晶化温度	(°C)	122	112	105	—
延伸シート	ポリマーアロイ構造		両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造	—
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.07	0.08	0.08	—
	引張強度	(MPa)	95	90	88	—
	引張伸び	(%)	290	350	410	—

表1(つづき)

			実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
組成	PC-1	(wt%)	50	50	50	50
	PBT-1	(wt%)	50	50	50	50
混練条件	剪断速度	(sec ⁻¹)	1000	—	—	—
	相溶性		相溶	—	—	—
押出ガット	相溶性		相溶	非相溶	相溶	相溶
	ガラス転移温度	(°C)	77(単一)	32、151	77(単一)	77(単一)
押出ガット熱処理	熱処理条件		230°C×1分	250°C×1分	220°C×1分	270°C×1分
	初期構造		両相連続構造	分散構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期	(μm)	0.07	—	0.5	0.005
	熱処理条件		230°C×10分	250°C×10分	220°C×10分	—
	ポリマーアロイ構造		両相連続構造	分散構造	両相連続構造	
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.81	—	2.1	
プレスシート熱処理	熱処理条件		230°C×10分	250°C×10分	220°C×10分	270°C×1分
	ポリマーアロイ構造		両相連続構造	分散構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.8	—	2.1	0.005
	引張強度	(MPa)	59	41	49	43
	引張伸び	(%)	210	45	77	60
	引張衝撃強度	(J/cm ²)	95	15	38	45
押出シート	初期構造		—	分散構造	—	—
	構造周期	(μm)	—	—	—	—
	ガラス転移温度	(°C)	—	32、151	—	—
	昇温結晶化温度	(°C)	—	未検出	—	—
延伸シート	ポリマーアロイ構造		—	分散構造	—	—
	構造周期または粒子間距離	(μm)	—	—	—	—
	引張強度	(MPa)	—	75	—	—
	引張伸び	(%)	—	130	—	—

実施例 6 ～ 7

- 5 表 2 記載の組成からなる原料を、平行円盤型剪断賦与装置（リンカム社製 C S S - 4 3 0）に供給し、混練温度を 2 4 0 °C に設定して、熔融後、表 2 記載の剪断速度による剪断場を賦与した。表 2 記載の剪断速度で剪断を賦与している箇所を光学顕微鏡で観察したところ、いずれのサンプルについても構造物がみられないことを確認した。このサンプルを、直に氷水中で急冷し、構造を固定したサンプルを得た。得られたサンプルについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルについても 0. 0 0 1 μm 以上の構造物がみられず、相溶化していることを確認した。このことから、本系は、2 4 0 °C に
- 10

において、表 2 に示した剪断条件下で相溶化することがわかった。

次に、表 2 記載の組成からなる原料を、押出温度 240℃に設定した 2 軸スクリー押出機（池貝工業社製 PCM-30）に供給し、ダイから吐出されたガットをすぐに氷水中で急冷し、構造を固定した。本ガットはいずれも透明であった。

- 5 また該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルについても 0.001 μm 以上の構造物がみられず相溶化していることが確認された。このことから、本系は、いずれも押出温度 240℃の押出機中の剪断条件下で相溶化することがわかる。

- 10 なお、本系は、LCST 型相図を有する系であり、押出機の剪断下で相溶領域が拡大したものである。

- 次に、上記ガットから厚み 100 μm の切片を切り出し、表 2 に示す条件下で熱処理を行い、この熱処理中の構造形成過程を小角 X 線散乱を用いて追跡した。いずれのサンプルも、熱処理開始から 1 分後以降にピークが出現した。またこのピークは、そのピーク位置を変化させずに強度を増加させる様子が観測された。
- 15 この小角 X 線散乱においてピーク位置を変化させずに強度を増加させる過程はスピノーダル分解の初期過程に対応する。実施例 1 と同様に相構造を観察した結果を表 2 に記した。

- さらに上記、上記小角 X 線散乱を測定した切片は、温度を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に計 10 分間熱処理を続け、相構造を観察し、結果を表 2 に記載した。
- 20

また、温度を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にプレスシートを作成し、相構造を観察した結果を表 1 に記載した。本結果から、加熱プレスでの熱処理によっても、上記ガットからの切り出しサンプルと同様に構造が形成されていることがわかる。

- 25 次に該シートから、長さ×幅×厚み＝85 mm×20 mm×0.8 mm の短冊状サンプルを切り出し、試験片の片端 20 mm を保持して試験片が水平になるように片持ち状態で固定した。該試験片を、100、110、120、130、140、150 および 160℃のオープン中に 60 分間放置した後、保持した部分と反対側の先端が自重によって垂れ下がった垂直距離を測定した。次にこの各温

度での垂れ下がり垂直距離と温度をプロットし各点間を直線で結び、垂れ下がり垂直距離 3 mm と交差する温度を耐熱温度とし、その値を表 2 に記載した。

比較例 4

- 押出温度を 290℃ に設定した以外は、実施例 6 と同様に原料を溶融混練し、
- 5 ダイから吐出後すぐに氷水中に急冷し、構造を固定したガットを得た。本ガットは濁っていた。また該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、0.5 μm 以上の不均一な分散構造物が観測された。このことから、本系は、押出温度 290℃ の押出機中の剪断条件下で相溶化していないことがわかる。本系についても、実施例 6 と同様に耐熱性を測定した結果、および相
- 10 構造を観察した結果を表 2 に記載した。

実施例 6～7、比較例 4 の結果から、特定の構造を有するポリマーアロイは、優れた耐熱性を有することがわかる。

表2

			実施例6	実施例7	比較例4
	PC-1	(wt%)	50	50	50
	AS-1	(wt%)	50	50	50
混練条件	剪断速度	(sec ⁻¹)	1000	1000	—
	相溶性		相溶	相溶	—
押出ガット	相溶性		相溶	相溶	非相溶
押出ガット熱処理	熱処理条件		240℃×1分	270℃×1分	240℃×1分
	初期構造		両相連続構造	両相連続構造	分散構造
	構造周期	(μm)	0.01	0.08	—
	熱処理条件		240℃×10分	270℃×10分	240℃×10分
	ポリマーアロイ構造		両相連続構造	分散構造	分散構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.12	0.78	—
シート熱処理	熱処理条件		240℃×10分	270℃×10分	240℃×10分
	ポリマーアロイ構造		両相連続構造	分散構造	分散構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.13	0.79	—
	耐熱温度	(℃)	141	133	115

- 15 以上説明した様に、本発明のポリマーアロイは、組み合わせる樹脂によって強度および靱性に優れたり、耐熱性に優れたりするなどの特性を有し、これらの特性を活かして構造材料として有用に用いることができる。さらに本発明のポリマ

ーアロイは、規則性に優れる特性も有しており、これを活かして機能材料としても有用に用いることができる。

以下の実施例 8～18、比較例 5～10 では以下の評価方法を用いた。

(1) 評価試験片の製造

- 5 得られたペレットを、ホッパ下から先端に向かって、 $240^{\circ}\text{C}-250^{\circ}\text{C}-260^{\circ}\text{C}-260^{\circ}\text{C}$ に設定した日精樹脂工業社製射出成形機 (PS-60E9DSE) を用いて、金型温度 80°C とし、保圧 10 秒、冷却時間 30 秒の成形サイクルで射出成形を行い、厚さ $1/8$ インチの ASTM 1 号ダンベル試験片を成形した。

10 (2) 引張試験

厚さ $1/8$ インチの ASTM 1 号ダンベル試験片を使用し、オリエンテック社製 UTA-2.5T 引張試験機を用いて、ASTM D638 に従い、試料標点間距離 114 mm、歪み速度 10 mm/min で行った。

実施例 8～12

- 15 表 3 記載の組成からなる原料を、押出温度 260°C に設定し、ニーディングゾーンを 2 つ設けたスクリュアレンジとし、スクリュア回転数 300 rpm とした 2 軸押出機 (池貝工業社製 PCM-30) に供給した。ダイから吐出されたガットを、 10°C に温調した水を満たした冷却バス中を 15 秒間かけて通過させることで急冷し構造を固定した後、ストランドカッターでペレタイズし、ペレット
- 20 を得た。ダイ内部での滞留時間は 5 秒であった。各実施例のペレットはいずれも透明であった。またこれらのペレットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルについても $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上の構造物がみられず相溶化していることを確認した。

- 得られたペレットを用いて上記製造法にしたがって厚さ $1/8$ インチの ASTM
- 25 M 1 号ダンベル試験片を成形した。なお、実施例 12 に関しては、表 3 に示したように離型剤の一部をペレットに外部添加して成形を行った。この ASTM 1 号ダンベルを用いて、ASTM D638 に従い引張試験を行った。結果を表 3 に示した。また、成形時に冷却時間のみを短縮して成形品を取り出す試験を行い、成形品が変形せずに取り出すことのできる最低冷却時間を求め表 3 に記載した。

最低冷却時間が短いほど成形サイクルタイムを短縮できるため、生産性に優れている。

上記射出成形条件で成形を行った成形品から厚み100 μ mの切片を切り出し、上記ペレットと同様に、透過型電子顕微鏡写真による相構造の観察を行った。電子顕微鏡写真では黒色に染色されたポリカーボネート相と、白色のポリブチレンテレフタレート相が、互いに連続相を形成している両相連続構造が観察された。

また、上記の両相連続構造の構造周期を小角X線散乱で測定した。

実施例13～15

ダイ内部容積が大きいダイを用いた以外は実施例8～10と同様にして溶融混練を行いペレットを得た。ダイ内部での滞留時間は20秒であった。実施例8～10と同様にして、透過型電子顕微鏡で観察したところ微細な両相連続構造が観察された。小角X線散乱から求めた構造周期を表3に示した。実施例8～10と同様に成形評価を行い結果を表3に示した。

表3

			実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
組成	PBT-2	重量部	75	55	25	55
	PC-2	重量部	25	45	75	45
	離型剤(内部添加)	重量部	—	—	—	0.2
	離型剤(外部添加)	重量部	—	—	—	—
混練条件	温度	°C	260	260	260	260
	スクリュ回転数	rpm	300	300	300	300
	ダイ滞留時間	sec	5	5	5	5
	冷却バス温度	°C	10	10	10	10
ペレット	構造		相溶	相溶	相溶	相溶
	構造周期	μ m	—	—	—	—
成形品	成形方法		射出成形	射出成形	射出成形	射出成形
	構造		両相連続	両相連続	両相連続	両相連続
	構造周期	μ m	0.01	0.01	0.01	0.01
	引張強度	MPa	73	81	77	82
	引張伸び	%	200以上	200以上	200以上	200以上
	最低冷却時間	sec	13	15	20	10

表3(つづき)

			実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
組成	PBT-2	重量部	55	75	55	25
	PC-2	重量部	45	25	45	75
	離型剤(内部添加)	重量部	0.2	—	—	—
	離型剤(外部添加)	重量部	0.2	—	—	—
混練条件	温度	°C	260	260	260	260
	スクリュ回転数	rpm	300	300	300	300
	ダイ滞留時間	sec	5	20	20	20
	冷却バス温度	°C	10	10	10	10
ペレット	構造		相溶	両相連続	両相連続	両相連続
	構造周期	μm	—	0.008	0.005	0.008
成形品	成形方法		射出成形	射出成形	射出成形	射出成形
	構造		両相連続	両相連続	両相連続	両相連続
	構造周期	μm	0.01	0.12	0.08	0.11
	引張強度	MPa	82	65	76	72
	引張伸び	%	200以上	200以上	200以上	200以上
	最低冷却時間	sec	5	13	16	20

比較例 5 ～ 6

- 5 ダイ内部容積がさらに大きいダイを用い、スクリュ回転数を100回転とし、冷却バスの温度を40℃にした以外は実施例8～11と同様にして熔融混練を行いペレットを得た。ダイ内部での滞留時間は120秒であった。得られたペレットは不透明であり、実施例8～11と同様にして顕微鏡で観察したところ分散構造あるいは両相連続構造が観察された。構造周期は実施例8～11に比較して荒
- 10 いため、電子顕微鏡写真から構造周期を求め表4に示した。なお、分散構造を示す場合には構造周期ではなく粒子間距離を示した。また、実施例8～11と同様に成形評価を行い結果を表4に示した。

表4

			比較例5	比較例6
組成	PBT-2	重量部	75	25
	PC-2	重量部	25	75
	離型剤	重量部	—	—
混練条件	温度	°C	260	260
	スクリュ回転数	rpm	100	100
	ダイ滞留時間	sec	120	120
	冷却バス温度	°C	40	40
ペレット	構造		分散	分散
	構造周期 または粒子間距離	μm	1.1	0.9
成形品	成形方法		射出成形	射出成形
	構造		分散	分散
	構造周期 または粒子間距離	μm	1.5	1.1
	引張強度	MPa	45	48
	引張伸び	%	20	30
	最短成形サイクル	sec	20	30

実施例 16～18

- 5 表5記載の組成からなる原料を実施例8～10と同様にして熔融混練を行いペレットを得た。さらに、得られたペレットを用いて、押出温度250℃に設定し、滞留時間10分間に調整した先端部にTダイを有する単軸押出機(φ40mm)に供給し、フィルムの作製を行った。なお、フィルムの作製においては、Tダイの下部に50℃に温調したハードクロムの鏡面キャストドラムを配置した。キャストドラムにTダイの口金から吐出した樹脂をキャストし、さらに50℃に温調した第2ドラム、および、巻き取り速度が一定となる様、毎分5mに設定したロール間を通過後、巻き取りロールにより巻き取ることによりフィルムを得た。得られたフィルムの厚みは0.1mmであった。また得られたフィルムは透明であった。該フィルムについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルも両相連続構造物が存在することを確認した。また、小角X線散乱によって構造周期を測定した。なお、フィルム成形の際、時として巻き
- 10
- 15

取りロールへの巻き取り時にフィルムにしわが発生するが、この発生頻度を記録し、1時間あたりの発生回数として表5に示した。この巻きしわの発生頻度が少ないほど安定してフィルム成形が可能であり生産性にすぐれたペレットであると言える。

- 5 次に上記得られたフィルムから100mm角のサンプルを切り出し、4辺をクリップで固定し、90℃、60秒間予熱後、90℃で温調されたオープン内で、延伸速度2000%/分、延伸倍率3倍で、同時2軸延伸となるよう延伸した。延伸後のサンプルについても、上記同様に小角X線散乱から構造周期、および透過型電子顕微鏡写真から相構造を観察した結果を表5に記載した。この延伸後の
- 10 サンプルでは、延伸前と比較して構造周期が増大しており、この延伸時の熱処理時に構造発展がなされたものと考えられる。さらに延伸後、得られたシートから長さ×幅×厚み=50mm×10mm×0.03mmのサンプルを切り出し、チャック間距離20mm、引張速度10mm/分で引張強度および引張伸びを測定した結果を表5に記載した。

15

表5

			実施例16	実施例17	実施例18	比較例7	比較例8
組成	PBT-2	重量部	45	45	45	45	45
	PC-2	重量部	55	55	55	55	55
	不活性粒子	重量部	—	1	2	—	2
混練条件	温度	℃	260	260	260	260	260
	スクリュ回転数	rpm	300	300	300	100	100
	ダイ滞留時間	sec	5	5	5	120	120
	冷却バス温度	℃	10	10	10	40	40
ペレット	構造		相溶	相溶	相溶	両相連続	両相連続
	構造周期	μm	—	—	—	0.5	0.5
フィルム	構造		両相連続	両相連続	両相連続	分散	分散
	構造周期 または粒子間距離		0.003	0.003	0.003	1.5	1.5
	巻きしわ頻度	回/h	10	1	0.5以下	30	20
	引張強度	MPa	100	100	100	延伸不可	延伸不可
延伸フィルム	構造		両相連続	両相連続	両相連続		
	構造周期	μm	0.02	0.02	0.02	延伸不可	延伸不可
	引張強度	MPa	100	100	100		
	引張伸び	%	200	200	180	延伸不可	延伸不可

比較例7～8

- 5 表5記載の原料を用い比較例5と同様の混練条件で、ペレットを得た。ペレットは不透明であり、電子顕微鏡観察の結果、構造周期0.5μmの両相連続構造を有することがわかった。このペレットを実施例16～18と同様の方法でフィルム成形を行った。得られたフィルムは不透明であり、電子顕微鏡観察の結果、粒子間距離が1.5μmの分散構造を有することがわかった。次に得られたフィルムを実施例16～18と同様の方法で同時2軸延伸を試みたがフィルムが破れ、延伸は不可能であった。

- 15 実施例8～18、比較例5～8の結果から、本発明のポリマーアロイペレットによれば、機械物性に優れた射出成形品や、フィルムを、高い生産性で得られることがわかる。本発明のポリマーアロイペレットは、これらの特性を活かして構造材料として有用に用いることができる。

実施例19～23

表6記載の組成からなる原料を、押出温度250℃に設定し、ニーディングゾ

ーンを2箇所有し、スクリー回転数を300rpmの高速で回転させた2軸スクリー押出機（池貝工業社製PCM-30）に供給した。ダイから吐出されたガットをすぐに氷水中で急冷し、構造を固定した。本ガットはいずれも透明であった。該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、
5 いずれのサンプルについても0.001 μ m以上の構造物がみられず相溶化していることを確認した。このことから、本系は、押出温度250℃の押出機中の剪断条件下で相溶化することがわかる。

なお、本系はLCST型相図を有する系であり、押出機の剪断下で相溶領域が拡大したものである。

10 さらに、上記相溶化した状態のガットを、ストランドカッターでペレタイズし、ペレットを作製した。次にかかるペレットを、押出温度250℃に設定した先端部にTダイを有する単軸押出機（ ϕ 30mm）に供給し、フィルムの作製を行った。なお、フィルムの作製においては、Tダイの直下（3cm）に20℃に温調したハードクロムの鏡面キャストドラムを配置した。キャストドラムにTダイの
15 口金から吐出した樹脂をキャストし、8kVの静電印加を加え、キャストドラムに密着させることにより急冷し構造を固定した。さらに、巻き取り速度が一定となる様、毎分5mに設定したロール間を通過後、巻き取りロールにより巻き取ることによりフィルムを得た。得られたフィルムの厚みは0.1mmであった。得られたフィルムは透明であった。該フィルムについて、透過型電子顕微鏡による
20 相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルも両相連続構造物、もしくは分散構造物が存在することを確認した。さらに得られたフィルムから別途サンプルを切り出し小角X線散乱を用いて測定したところ、いずれのサンプルもピークが観測された。表6には該ピーク位置（ θ m）から計算した、構造周期（ Λ m）を記した。

25 以上のことから、フィルム製膜時において、単軸押出機中の剪断下においても相溶化状態が保たれ、Tダイから吐出後の非剪断下でスピノーダル分解により相分離し、その後急冷することにより構造が固定されたものと考えられる。

次に該フィルムから、長さ×幅×厚み＝50mm×10mm×0.1mmのサンプルを切り出し、チャック間距離20mm、引張速度10mm/分で引張強度

および引張伸びを測定した結果を表6に記載した。

次に上記得られたフィルムから100mm角のサンプルを切り出し、4辺をクリップで固定し、90℃60秒間予熱後、90℃で温調されたオープン内で、延伸速度2000%/分、延伸倍率2倍、および4倍で、同時2軸延伸となるよう
5 延伸した。この延伸フィルムについて、4辺をアルミ製の枠に固定し、180℃に温調されたオープン内を15秒間通過させることによって熱処理を行い、延伸フィルムの相構造の安定化を行った。延伸後のサンプルについても、上記同様に小角X線散乱から構造周期、および透過型電子顕微鏡写真から相構造を観察した結果を表6に記載した。この延伸後のサンプルでは、延伸前と比較し構造周期が
10 増大しており、この延伸時に構造発展がなされたものと考えられる。さらに延伸後得られたフィルムから長さ×幅×厚み=50mm×10mm×0.03mm(2倍延伸)および50mm×10mm×0.01mm(4倍延伸)のサンプルを切り出し、チャック間距離20mm、引張速度10mm/分で引張強度および引張伸びを測定した結果を表6に記載した。

15 比較例9

フルフライト形状のスクリーを有する(φ40mm)単軸押出機を用いて、スクリー回転数50rpmで熔融混練した以外は、実施例21と同様に熔融混練した。ダイから吐出後すぐに氷水中で急冷し、構造を固定したガットを得た。本ガットは濁っており、また該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造
20 の観察を行ったところ、0.5μm以上の不均一な分散構造物が観測された。このことから、本系は、上記押出機中の剪断下で相溶化していないことがわかる。本系についても、実施例21と同様にフィルムを作製し、機械特性を測定した結果を表6に記載した。またさらにこれらのフィルムから、100mm角のサンプルを切り出し、4辺をクリップで固定し、90℃60秒間予熱後、90℃で温調
25 されたオープン内で、延伸速度2000%/分、延伸倍率2倍、および4倍で、同時2軸延伸となるよう延伸したが、いずれもクリップ部で破断し、延伸することができなかった。

実施例19～23、比較例9の結果から、本発明のスピノーダル分解により、特定構造周期の両相連続構造物、もしくは分散構造物を形成したフィルム、およ

びそれを延伸させたフィルムは、優れた強度および靱性を有することがわかる。

表6

			実施例19	実施例20	実施例21
組成	PC-1	(wt%)	90	70	50
	PBT-1	(wt%)	10	30	50
押出ガット	ポリマーアロイ構造		相溶 (透明)	相溶 (透明)	相溶 (透明)
フィルム	ポリマーアロイ構造		分散構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.003	0.003	0.003
	引張強度	(MPa)	96	95	90
	引張伸び	(%)	210	290	350
延伸フィルム (縦2倍×横2倍)	ポリマーアロイ構造		分散構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.008	0.008	0.008
	機械特性				
	引張強度	(MPa)	97	105	97
	引張伸び	(%)	180	230	250
延伸フィルム (縦4倍×横4倍)	ポリマーアロイ構造		分散構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	両相連続構造 (透明)
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.015	0.015	0.016
	機械特性				
	引張強度	(MPa)	100	108	106
	引張伸び	(%)	150	200	220

表6(つづき)

			実施例22	実施例23	比較例9
組成	PC-1	(wt%)	30	10	50
	PBT-1	(wt%)	70	90	50
押出ガット	ポリマーアロイ構造		相溶 (透明)	相溶 (透明)	非相溶 (白濁)
フィルム	ポリマーアロイ構造		両相連続構造 (透明)	分散構造 (透明)	分散構造 (白濁)
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.003	0.003	—
	引張強度	(MPa)	86	75	58
	引張伸び	(%)	410	420	45
延伸フィルム (縦2倍×横2倍)	ポリマーアロイ構造		両相連続構造 (透明)	分散構造 (透明)	延伸不可
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.008	0.008	—
	機械特性				
	引張強度	(MPa)	91	79	—
	引張伸び	(%)	275	310	—
延伸フィルム (縦4倍×横4倍)	ポリマーアロイ構造		両相連続構造 (透明)	分散構造 (透明)	延伸不可
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.016	0.015	—
	機械特性				
	引張強度	(MPa)	95	83	—
	引張伸び	(%)	240	250	—

実施例 24～25

- 5 表7記載の組成からなる原料を、押出温度240℃に設定し、ニーディングゾーンを2箇所有し、スクリー回転数を300rpmの高速で回転させた2軸スクリー押出機(池貝工業社製PCM-30)に供給した。ダイから吐出されたガットをすぐに氷水中で急冷し、構造を固定した。本ガットはいずれも透明であった。該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、
- 10 いずれのサンプルについても0.001 μm 以上の構造物がみられず相溶化していることを確認した。このことから、本系は、いずれも押出温度240℃の押出機中の剪断条件下で相溶化することがわかる。

なお、本系は、LCST型相図を有する系であり、押出機の剪断下で相溶領域

が拡大したものである。

さらに、上記ガットを、ストランドカッターでペレタイズし、ペレットを作製した。次にかかるペレットを、押出温度 250°C に設定した先端部にTダイを有する単軸押出機($\phi 30\text{ mm}$)に供給し、フィルムを作製した。フィルムの作製
5 においては、Tダイの直下(3 cm)に 20°C に温調したハードクロムの鏡面キャストドラムを配置した。キャストドラムにTダイの口金から吐出した樹脂をキャストし、 8 kV の静電印加を加え、キャストドラムに密着させることにより急冷し構造を固定した。さらに、巻き取り速度が一定となる様、毎分 5 m に設定したロール間を通過後、巻き取りロールにより巻き取ることによりフィルムを得た。
10 得られたフィルムの厚みは 0.5 mm であった。また得られたフィルムは透明であった。フィルムについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルも両相連続構造物、もしくは分散構造物が存在することを確認した。さらに得られたフィルムから別途サンプルを切り出し小角X線散乱を用いて測定したところ、いずれのサンプルもピークが観測された。表7には該ピーク位置($\theta\text{ m}$)から計算した、構造周期($\Lambda\text{ m}$)を記した。
15

以上のことから、フィルム製膜時において、単軸押出機中の剪断条件下においても相溶化状態が保たれ、Tダイから吐出後の非剪断下でスピノーダル分解により相分離し、その後急冷することにより構造が固定されたものと考えられる。

次に該フィルムから長さ \times 幅 \times 厚み $=85\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ の短冊
20 状サンプルを切り出し、試験片の片端 20 mm を保持して試験片が水平になるように片持ち状態で固定した。該試験片を、 100 、 110 、 120 、 130 、 140 、 150 および 160°C のオープン中に 60 分間放置した後、保持した部分と反対側の先端が自重によって垂れ下がった垂直距離を測定した。次にこの各温度での垂れ下がり垂直距離と温度をプロットし各点間を直線で結び、垂れ下がり
25 垂直距離 3 mm と交差する温度を耐熱温度とし、その値を表7に記載した。

比較例 10

フルフライト形状のスクリュウを有する($\phi 40\text{ mm}$)単軸押出機を用いて、スクリュウ回転数 50 rpm で熔融混練した以外は、実施例25と同様に熔融混練した。ダイから吐出後すぐに氷水中で急冷し、構造を固定したガットを得た。

本ガットは濁っており、また該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の不均一な分散構造物が観測された。このことから、本系は、上記押出機中の剪断条件下で相溶化していないことがわかる。本系についても、実施例25と同様にフィルムを作製し、耐熱性を測定した結果を表7に記載した。

実施例24～25、比較例10の結果から、本発明のスピノーダル分解により、特定構造周期の両相連続構造物もしくは分散構造物を形成したフィルムは、優れた耐熱性を有することがわかる。

表7

			実施例24	実施例25	比較例10
組成	PC-1	(wt%)	90	70	70
	AS-1	(wt%)	10	30	30
押出ガット	ポリマーアロイ構造		相溶 (透明)	相溶 (透明)	非相溶 (白濁)
フィルム	ポリマーアロイ構造		分散構造 (透明)	両相連続構造 (透明)	分散構造 (白濁)
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.008	0.008	—
	耐熱温度	($^{\circ}\text{C}$)	147	145	120

以上説明した様に、本発明のポリマーアロイフィルムは、組み合わせる樹脂によって強度および靱性に優れたり、耐熱性に優れたりするなどの特性を有する。この強度および靱性に優れたフィルムは、特に成形性の要求されるフィルム用途に有用に用いることができる。さらには本発明のポリマーアロイフィルムは、規則性に優れる特性も有しており、これを活かして機能性フィルムとしても有用に用いることができる。

以下の実施例26～32、比較例11～14では以下の評価方法を用いた。

(1) 成形収縮率

80mm四方で厚さ1mmの角板（フィルムゲート）を金型温度80 $^{\circ}\text{C}$ 、保圧10秒、冷却時間10秒の成形サイクルで成形した。得られた角板の樹脂流動長方向（MD方向）および樹脂流動長と直角方向（TD方向）の寸法を測定し、そ

それぞれの寸法の金型の寸法に対する収縮率を求めた。

(2) 加熱収縮率

上記で得られた、80 mm四方で厚さ1 mmの角板を60℃に温調された熱風オープンの中で2時間熱処理した。熱処理後の角板のMD方向およびTD方向の寸法を測定し、熱処理前の寸法に対する収縮率を求めた。

(3) 総収縮率収縮率

上記の成形収縮率と加熱収縮率の和として算出した。

実施例 26 ~ 32

表8記載の組成からなる原料を、押出温度260℃に設定し、ニーディングゾーンを2つ設けたスクリュアレンジとし、表8に示すスクリュ回転数100 rpmに設定した2軸スクリュア押し機（池貝工業社製PCM-30）に供給した。ダイから吐出されたガットを、20℃の水100リットルを満たした冷却バス中を15秒間かけて通過させることで急冷し構造を固定した。本ガットはいずれも透明であり、該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルについても0.001 μm以上の構造物がみられず相溶化していることを確認した。このことから、本系は、押出温度260℃の押し機中で相溶化することがわかる。また該ガットから10 mg切り出したサンプルのガラス転移温度を、DSCにて測定した結果を、表8に記した。

なお、本系はLCST型相図を有する系であり、押し機の剪断下で相溶領域が拡大し相溶化したものである。

さらに上記ガットから厚み100 μmの切片を切り出し、260℃でそれぞれ熱処理を行い、この熱処理中の構造形成過程を小角X線散乱および光散乱を用いて追跡した。いずれのサンプルも、熱処理開始から0.5分後以降にピークが出現し、またこのピークは、そのピーク位置を変化させずに強度を増加させる様子が観測された。この小角X線散乱および光散乱においてピーク位置を変化させずに強度を増加させる過程は、スピノーダル分解の初期過程に対応する。実施例1と同様に相構造を観察した結果を表8に記した。

さらに上記小角X線散乱および光散乱を測定した切片は、初期過程において構造を形成させた後、さらにそれぞれ上記記載の温度で計2分間熱処理を続け、小

角X線散乱および光散乱から構造周期、および透過型電子顕微鏡写真から相構造を観察した結果を表8に記載した。

また、上記ガットについて、ペレタイザーでペレタイズを行い、射出成形用のペレットを得た。かかるペレットを用いて、ホッパ下から先端に向かって、240℃-250℃-260℃-260℃に設定した日精樹脂工業社製射出成形機(P S - 6 0 E 9 D S E)を用い、金型温度80℃とし、保圧10秒、冷却時間10秒の成形サイクルで、80mm四方で厚さ1mmの角板の成形を行った。

得られた角板から厚み100μmの切片を切り出し、上記ガットからの切り出しサンプルと同様に、小角X線散乱および光散乱から構造周期または粒子間距離を求めた結果、および透過型電子顕微鏡写真から相構造を観察した結果を表8に記載した。本結果から、射出成形時によっても、上記ガットからの切り出しサンプルの熱処理と同様に構造が形成されていることがわかる。

また射出成形性の指標としての流動性は、上述の80mm四方で厚さ1mmの角板形状を有する金型を用いて、樹脂が先端まで充填する最低射出圧力を求め、成形下限圧とし表8に記載した。また、上述の角板を用いて水中置換法により射出成形品の比重を求めた。

実施例28と29の比較から明らかなように、熔融混練時の剪断を上げることで、より微細な構造を形成することが可能であり、より射出成形性と寸法安定性に優れた成形体を得ることができる。

表8

			実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
組成	PBT-2	(重量部)	100	100	100	100
	PC-2	(重量部)	11	25	43	43
	PC-3	(重量部)				
	E-1	(重量部)	0.1	0.1	0.1	0.1
	離型剤	(重量部)	0.4	0.4	0.4	0.4
押出条件	スクリー回転数	(rpm)	300	300	300	100
			強剪断溶解混練	強剪断溶解混練	強剪断溶解混練	通常溶解混練
押出ガット	相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶
	ガラス転移温度	(°C)	49(単一)	58(単一)	69(単一)	69(単一)
押出ガット(熱処理)	熱処理条件		260°C×0.5分	260°C×0.5分	260°C×0.5分	260°C×0.5分
	初期構造		両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期	(μm)	0.01	0.02	0.02	0.08
	熱処理条件		260°C×2分	260°C×2分	260°C×2分	260°C×2分
	ポリマーアロイ構造		分散構造	両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.13	0.08	0.06	0.12
射出成形品	構造様式		スピノーダル分解	スピノーダル分解	スピノーダル分解	スピノーダル分解
	ポリマーアロイ構造		分散構造	両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.15	0.09	0.06	0.13
	比重		1.29	1.28	1.26	1.26
流動性	成形下限圧(角板)	(MPa)	32	35	39	45
成形収縮率	MD方向(1mm厚)	(%)	0.95	0.71	0.58	0.89
	TD方向(1mm厚)	(%)	0.98	0.88	0.77	0.91
加熱収縮率 (60°C×2時間)	MD方向(1mm厚)	(%)	0.08	0.07	0.06	0.08
	TD方向(1mm厚)	(%)	0.08	0.07	0.05	0.07
総収縮率 (60°C×2時間)	MD方向(1mm厚)	(%)	1.03	0.78	0.64	0.97
	TD方向(1mm厚)	(%)	1.06	0.95	0.82	0.98

表8(つづき)

			実施例30	実施例31	実施例32
組成	PBT-2	(重量部)	100	100	100
	PC-2	(重量部)		90	110
	PC-3	(重量部)	43		
	E-1	(重量部)	0.1	0.1	0.1
	離型剤	(重量部)	0.4	0.4	0.4
押出条件	スクリー回転数	(rpm)	300	300	300
			強剪断溶融混練	強剪断溶融混練	強剪断溶融混練
押出ガット	相溶性		相溶	相溶	相溶
	ガラス転移温度	(°C)	67(単一)	92(単一)	102(単一)
押出ガット(熱処理)	熱処理条件		260°C×0.5分	260°C×0.5分	260°C×0.5分
	初期構造		両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期	(μm)	0.02	0.01	0.02
	熱処理条件		260°C×2分	260°C×2分	260°C×2分
	ホウマーノロイ構造		分散構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.04	0.05	0.06
	構造様式		スピノーダル分解	スピノーダル分解	スピノーダル分解
射出成形品	ホウマーノロイ構造		分散構造	分散構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.05	0.05	0.06
	比重		1.26	1.25	1.25
流動性	成形下限圧(角板)	(MPa)	48	59	75
成形収縮率	MD方向(1mm厚)	(%)	0.58	0.43	0.37
	TD方向(1mm厚)	(%)	0.72	0.56	0.41
加熱収縮率 (60°C×2時間)	MD方向(1mm厚)	(%)	0.06	0.02	0.02
	TD方向(1mm厚)	(%)	0.05	0.02	0.02
総収縮率 (60°C×2時間)	MD方向(1mm厚)	(%)	0.64	0.45	0.39
	TD方向(1mm厚)	(%)	0.82	0.58	0.43

比較例 1 1

- 5 表9に示したように、使用樹脂をPBTのみとした以外は、実施例26と同様に、原料を溶融混練後、ペレタイズし、射出成形を行った。本系についても、実施例26と同様に射出成形性および寸法安定性を測定した結果、射出成形性には優れるものの、寸法安定性に劣るものしか得られなかった。結果は、表9に記した。

10 比較例 1 2

溶融混練をスクリー回転数を100rpmに設定した単軸押出機(田辺VS

40-32)で行う以外は、実施例28と同様に熔融混練後ペレタイズし、射出成形を行った。本系についても、実施例26と同様に射出成形性および寸法安定性を測定した結果、寸法安定性に劣るものしか得られなかった。結果は、表9に記した。

5 比較例13

PBT100重量部に対し、PCを27重量部、スチレン含有アクリル系グラフト共重合体6.7重量部配合し、一般的に熔融混練する条件であるスクリュウ回転数100rpmとした以外は、実施例26と同様に熔融混練後ペレタイズし、射出成形を行った。本系についても実施例1と同様に、押出ガットを観察した結果、2つの相に相分離した構造が観察された。また該ガットから10mg切り出したサンプルのガラス転移温度を、DSCにて測定すると、上記実施例26～32で相溶系の特徴である単一のガラス転移温度が測定されたのと対照的に、2つの相に起因した2つのガラス転移温度が測定される。これらのことから、本系は熔融混練時に非相溶であることがわかる。次に上記押出ガットを、実施例26と同様に熱処理時の構造を観察した結果、光散乱からは、ピークが出現せず、また透過型電子顕微鏡写真からは、2つの相に相分離した相が非規則的な網状に分散している構造となっていた。本系についても、実施例26と同様に射出成形性および寸法安定性を測定した結果、射出成形性には優れるものの、寸法安定性に劣るものしか得られなかった。結果は、表9に記した。

20 比較例14

使用樹脂をPCのみとした以外は、実施例26と同様に熔融混練後ペレタイズし、射出成形を行った。本系についても、実施例26と同様に射出成形性および寸法安定性を測定した結果、寸法安定性には優れるものの、射出成形性の指標である流動性が著しく低下したものしか得られなかった。

25 結果は、表9に記した。

表9

			比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
組成	PBT-2	(重量部)	100	100	100	
	PC-2	(重量部)		43	27	100
	E-1	(重量部)		0.1		
	X-1	(重量部)			6.7	
	離型剤	(重量部)	0.4	0.4	0.4	0.4
押出条件	スクリュウ回転数	(rpm)	300	100	100	300
			強剪断熔融混練	単軸混練	通常熔融混練	強剪断熔融混練
押出ガット	相溶性		—	非相溶	非相溶	—
	ガラス転移温度	(°C)	32	33,150	33,150	151
押出ガット(熱処理)	熱処理条件		—	260°C×0.5分	260°C×0.5分	—
	初期構造		—	分散構造	網状構造	—
	構造周期	(μm)	—	1.8	周期構造無	—
	熱処理条件		—	260°C×2分	260°C×2分	—
	ポリマーアロイ構造		—	分散構造	網状構造	—
	構造周期または粒子間距離	(μm)	—	1.8	周期構造無	—
	構造様式		—	不規則分散	不規則網状	—
射出成形品	ポリマーアロイ構造		—	分散構造	網状構造	—
	構造周期または粒子間距離	(μm)	—	1.8	周期構造無	—
	比重		1.31	1.26	1.27	1.20
流動性	成形下限圧(角板)	(MPa)	35	42	52	87
成形収縮率	MD方向(1mm厚)	(%)	1.39	1.21	1.15	0.49
	TD方向(1mm厚)	(%)	1.45	1.23	1.28	0.53
加熱収縮率 (80°C×2時間)	MD方向(1mm厚)	(%)	0.17	0.14	0.13	0.01
	TD方向(1mm厚)	(%)	0.18	0.15	0.14	0.02
総収縮率 (80°C×2時間)	MD方向(1mm厚)	(%)	1.56	1.35	1.28	0.50
	TD方向(1mm厚)	(%)	1.63	1.38	1.42	0.55

実施例26～32、比較例11～14の結果から、本発明のポリマーアロイを
 5 熔融混練し構造周期0.01～1 μm の両相連続構造、または粒子間距離0.01～1 μm の分散構造に構造制御せしめたサンプルにおいて、射出成形時の成形収縮率や、熱処理後の加熱収縮率が低減され、また成形性にも優れたサンプルが得られることがわかる。

実施例33～41

- 10 表10記載の組成からなる原料を、平行円盤型剪断賦与装置(リンカム社製 C SS-430)に供給し、混練温度を320°Cに設定して、熔融後、表10記載の剪断速度による剪断場を賦与した。表10記載の剪断速度で剪断場を賦与している箇所を光学顕微鏡で観察したところ、いずれのサンプルについても構造物が

みられないことを確認した。該サンプルを、直に氷水で急冷し、構造を固定したサンプルを得た。得られたサンプルについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルについても $0.001\mu\text{m}$ 以上の構造物がみられず相溶化していることを確認した。このことから本系は、 320°C において、表10の剪断条件下で相溶化することがわかる。

次に表10記載の組成からなる原料を、押出温度 320°C に設定し、ニーディングゾーンを2箇所有し、スクリー回転数を 300rpm の高速で回転させた2軸スクリー押出機(池貝工業社製PCM-30)に供給し、ダイから吐出されたガットをすぐに氷水中で急冷し、構造を固定した。本ガットはいずれも透明であり、また該ガットについて、透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行ったところ、いずれのサンプルについても $0.001\mu\text{m}$ 以上の構造物がみられず、相溶化していることを確認した。このことから、本系は、押出温度 320°C の押出機中の剪断条件下で相溶化することがわかる。

次に、上記ガットを用い、加熱プレスにより表10記載の温度、時間で熱処理後、急冷し構造を固定したシート(厚み 0.2mm)を作製した。該シートから厚み $100\mu\text{m}$ の切片を切り出し、小角X線散乱、または光散乱を測定し、表10にはピーク位置(θm)から計算した、構造周期(Λm)を記した。

またこの切片から超薄切片を切り出したサンプルについて透過型電子顕微鏡による相構造の観察をした結果を表10に記した。

以上のことから、2軸押出機の剪断下において相溶化したサンプルは、加熱プレスでのシート化時にスピノーダル分解により相分離し、その後急冷することにより構造が固定されたものと考えられる。

次に該シートから、長さ×幅×厚み= $50\text{mm}\times10\text{mm}\times0.2\text{mm}$ のサンプルを切り出し、チャック間距離 20mm 、引張速度 $10\text{mm}/\text{分}$ で測定した引張強度、および、 180°C に温度調節された熱風オーブン中で30分間放置後の初期長さに対する熱収縮率(%)を表10に記した。

比較例15

熱処理温度を 320°C で3分間行ったこと以外は、実施例35と同様にして、サンプルの引張強度および熱収縮率を測定した結果、および相構造を観察した結

果を表 10 に記載した。

本例の様に、熱処理温度が高く構造の粗大化が進行し、かかる構造周期が本発明範囲を外れると、機械特性、耐熱性に劣るものしか得られなかった。

比較例 16

- 5 PPS樹脂とのアロイ成分をポリブチレンテレフタレート樹脂とした以外は、実施例 35 と同様に原料を熔融混練し、ダイから吐出後すぐに氷水中で急冷し、構造を固定したガットを得た。本サンプルは濁っており、また該ガットについて透過型電子顕微鏡による相構造の観察を行うと、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の不均一な分散構造物が観測された。このことから、本サンプルは、押出温度 320°C の押出機
- 10 中の剪断条件下で相溶化していないことがわかる。本サンプルについても、実施例 35 と同様に引張強度、熱収縮率を測定した結果、および構造の状態を観察した結果を表 10 に記載した。

表10

			実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
組成	PPS-1	(wt%)	80	80	70	70
	PET-1	(wt%)	10	20	30	30
	PBT-3	(wt%)				
混練条件	剪断速度	(sec ⁻¹)	1000	1000	1000	1000
	相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶
押出ガット	ポリマーアロイ構造		相溶 (透明)	相溶 (透明)	相溶 (透明)	相溶 (透明)
シート(熱処理)	熱処理条件		290°C×1分	280°C×1分	290°C×1分	280°C×2分
	ポリマーアロイ構造		分散構造	両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	0.03	0.3	0.7	1.1
	引張強度	(MPa)	88	82	78	73
	熱収縮率	(%)	0.1	0.3	0.4	0.7

表10(つづき)

			実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
組成	PPS-1	(wt%)	70	60	50	30
	PET-1	(wt%)	30	40	50	70
	PBT-3	(wt%)				
混練条件	剪断速度	(sec ⁻¹)	1000	1000	1000	1000
	相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶
押出ガット	ポリマーアロイ構造		相溶 (透明)	相溶 (透明)	相溶 (透明)	相溶 (透明)
シート(熱処理)	熱処理条件		290°C×3分	290°C×1分	290°C×1分	290°C×1分
	ポリマーアロイ構造		両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造	両相連続構造
	構造周期または粒子間距離	(μm)	1.5	1.1	1.0	0.8
	引張強度	(MPa)	64	70	68	65
	熱収縮率	(%)	1.2	0.7	0.9	1.1

5

実施例33～41、比較例15～16の結果から、本発明のPPS樹脂とPET樹脂からなる特定構造周期の両相連続構造物、分散構造物が、優れた機械特性、耐熱性を有していることがわかる。

10 本発明のポリフェニレンスルフィド樹脂とポリエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステル樹脂を含んでなるポリマーアロイであって特定構造としたポリマーアロイは、ポリフェニレンスルフィド樹脂の有する優れた特性

を有するポリマーアロイを得ることができる。

本発明の第1発明の製造方法によれば、優れた規則性を有し、かつその構造が微細であり、さらにはその構造が均一に分散した構造を有するポリマーアロイを得ることができる。得られたポリマーアロイは、組み合わせる樹脂によって、強度、韌性、耐熱性などに優れた特性を有するものであり、これらの特性を活かして構造材料として有用に用いることができる。さらには本発明により得られたポリマーアロイは、規則性に優れることを活かして機能材料としても有用に用いることができる。

本発明の第2発明および第3発明のポリマーアロイペレットによれば、機械物性に優れた成形体、フィルム、繊維等を高い生産性で得ることができる。特に、本発明の第4～第7発明のポリマーアロイ、ポリマーアロイフィルムまたはシート、ポリマーアロイ成形体等を好適に製造できる。

本発明の第4発明のポリマーアロイフィルムまたはシートは、組み合わせる樹脂によって、強度、韌性、耐熱性などに優れた特性を有するものであり、特に成形性の要求されるフィルム用途に有用に用いることができる。さらには本発明のポリマーアロイフィルムまたはシートは、規則性に優れる特性も有しており、これを活かして機能性フィルムまたはシートとしても有用に用いることができる。

また本発明より得られるポリマーアロイフィルムは、一般にその構成成分の特徴によって様々な利用方法があるが、中でも片方の樹脂として、機械特性に優れた樹脂を用いて韌性を高めた易成形性フィルムや、片方の樹脂として、耐熱性に優れた樹脂を用いて耐熱性を高めた耐熱フィルムや、片方の樹脂に磁性体や触媒等を担持させ機能性成分を微細分散化させた機能性フィルムに好適に用いることができる。また本発明の構造制御が、可視光の波長以下も可能であることを利用した透明フィルム用途にも好適に用いることができる。

かかる易成形性フィルムは、例えばインモールドフィルムや、転写箔、各種包装フィルムなどに好適に使用することができる。

本発明の第5発明のポリマーアロイ成形体および第6発明のポリマーアロイは、成形時の成形収縮率や、熱処理後の加熱収縮率が低減され、また成形性にも優れ

た特性を有するものであり、さらに低比重である。これらの特性を活かして電気・電子機器部品、自動車部品および機械機構部品などの用途、特にコネクタ用途に有用に用いることができる。

- 5 また本発明の第7発明のポリマーアロイは、ポリフェニレンスルフィドの有する優れた耐熱性、耐薬品性を維持しつつ、経済性に優れるため、各種フィルム用途や、バグフィルター、モーター結束紐、モーターバインダーテープおよび抄紙用ドライヤーカンバス、サーマルボンド法不織布熱接着工程用ネットコンベア、乾燥機または熱処理機内搬送用ベルトおよびフィルターなどの用途に好適に用いることができる。特に繊維にした場合に、優れた特性を有する繊維を得ることが
- 10 できる。

請求の範囲

1. 剪断速度 $100 \sim 10000 \text{ sec}^{-1}$ の範囲の剪断下で相溶であり、非剪断下で相分離する少なくとも2成分の樹脂を熔融混練して相溶化した後、スピノーダル分解により相分離させ、構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の分散構造を形成するポリマーアロイの製造方法。
2. 前記スピノーダル分解において、スピノーダル分解の初期過程において構造周期 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の両相連続構造を形成する請求項1記載のポリマーアロイの製造方法。
3. 非剪断下で非相溶な少なくとも2成分の樹脂からなり、前記少なくとも2成分の樹脂が相溶化しているポリマーアロイペレット。
4. 前記少なくとも2成分の樹脂が、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリカーボネートである請求項3記載のポリマーアロイペレット。
5. 前記熱可塑性ポリエステル樹脂がポリブチレンテレフタレートである請求項4記載のポリマーアロイペレット。
6. 少なくとも2成分の樹脂からなり、前記少なくとも2成分の樹脂が構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の分散構造を有するポリマーアロイペレット。
7. 前記少なくとも2成分の樹脂が、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリカーボネートである請求項6項記載のポリマーアロイペレット。
8. 前記熱可塑性ポリエステル樹脂がポリブチレンテレフタレートである請求項7記載のポリマーアロイペレット。
9. 少なくとも2成分の樹脂を含み、前記少なくとも2成分の樹脂が構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の分散構造を形成しているポリマーアロイフィルムまたはシート。
10. 構造周期 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 未満の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 未満の分散構造を形成している請求項9記載のポリマーアロイフィルムまたはシート。

11. 前記両相連続構造または分散構造が、少なくとも2成分の樹脂をスピノーダル分解によって相分離させることにより形成されたものである請求項10記載のポリマーアロイフィルムまたはシート。

12. 前記少なくとも2成分の樹脂がポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートである請求項9記載のポリマーアロイフィルムまたはシート。

13. 少なくとも2成分の樹脂を含み、前記少なくとも2成分の樹脂が構造周期0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 μ mの分散構造を形成しているポリマーアロイ成形体。

14. 前記ポリマーアロイ成形体が、射出成形によって得られた成形体である請求項13記載のポリマーアロイ成形体。

15. 前記少なくとも2成分の樹脂がポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートである請求項13記載のポリマーアロイ成形体。

16. ポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートを含み、かつ構造周期0.001~1 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~1 μ mの分散構造を形成しているポリマーアロイ。

17. 前記両相連続構造または分散構造がスピノーダル分解により相分離させることによって形成されたものである請求項16記載のポリマーアロイ。

18. 前記ポリマーアロイが、剪断速度100~10000 sec^{-1} の範囲で相溶であり、非剪断下で相分離する請求項16記載のポリマーアロイ。

19. ポリフェニレンスルフィド樹脂と、ポリエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステル樹脂を含み、前記ポリフェニレンスルフィド樹脂と前記ポリエステル樹脂が、構造周期0.001~2 μ mの両相連続構造、または粒子間距離0.001~2 μ mの分散構造を形成しているポリマーアロイ。

20. 前記両相連続構造または分散構造がスピノーダル分解により相分離させることによって形成されたものである、請求項19記載のポリマーアロイ。

21. 前記ポリマーアロイが、剪断速度100~10000 sec^{-1} の範囲で相溶であり、非剪断下で相分離する請求項20記載のポリマーアロイ。

要約書

本発明は、少なくとも2成分の樹脂を相溶化した後、スピノーダル分解により
5 相分離させ、構造周期 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の分散構造を形成するポリマーアロイの製造方法およびそれによって製造されたポリマーアロイである。本発明のポリマーアロイによれば、機械物性に優れた成形体、フィルム、繊維等を高い生産性で得ることができる。